

**MUUTUNTAKAMMION PUHDISTUSMENETELMÄT BIOENERGIAN
TUOTANNON JA POLTTOMOOTTORIAJONEUVOJEN PÄÄSTÖJEN
IKÄÄNTYMISKOKEISSA**

Kasper Juntunen
Pro Gradu -tutkielma
Ympäristöterveys
Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos
Lokakuu 2013

ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta

Ympäristötiede

Kasper Juntunen: Muutuntakammion puhdistusmenetelmät bioenergian tuotannon ja polttomoottoriajoneuvojen päästöjen ikääntymiskokeissa

Pro Gradu -tutkielma 50 sivua, 1 liite (4 sivua)

Tutkielman ohjaajat: Ari Leskinen (Ilmatieteen laitos), Kari Kuusalo (Itä-Suomen yliopisto)

Lokakuu 2013

avainsanat: hiukkanen, diesel, pakokaasut, muutunta, ikääntyminen, (ikääntymis)kammio, puhdistus, otsoni, UV

Moottoriajoneuvojen ja liikenteen aiheuttamat päästöt ovat yksi merkittävimmistä pienhiukkaslähteistä kaupunkialueilla. Tästä syystä moottoriajoneuvojen pakokaasuja tutkitaan koko ajan enemmän. Tutkitusti tiedetään, että dieselajoneuvojen hiukkaspäästöt ovat suuremmat kuin bensiinijoneuvojen, vaikkakin uusimpien dieselajoneuvojen DPF (Diesel particle Filter)-suodattimet ovat vähentäneet uusien dieselajoneuvojen hiukkaspäästöt lähes bensiinijoneuvojen tasolle.

Pakokaasujen vapauduttua palotilasta alkaa välittömästi pakokaasujen muutuntareaktiot, joissa pakokaasun hiukkaset ja kaasumaiset yhdisteet hapettuvat, tiivistyvät ja koaguloituvat muuttaen pakokaasujen kemiallisia ominaisuuksia, jolloin myös terveys- ja ilmastovaikutukset muuttuvat. Pakokaasujen muutuntaa tutkitaan ikääntymiskammioiden avulla, joiden avulla jäljitellään ilmakehää ja muutuntaa voidaan näin ollen tutkia kontrolloidusti. Kammiot ovat suljettuja ja mahdollisimman inertistä kalvomateriaalista tehtyjä. Kokeiden välillä kammion puhdistaminen on tärkeä prosessi, jotta kokeet ovat toistettavat ja niiden tulokset ovat todenmukaiset ja luotettavat. Kammioita puhdistetaan UV-säteilyn, otsonin ja puhtaalla ilmalla huuhtelun erilaisilla yhdistelmillä. UV-säteily ja otsoni tehostavat epäpuhtauksien hapetusreaktioita irrottaen kammion seinämiltä epäpuhtauksia tai passivoiden reaktiiviset yhdisteet. Puhdasilmahuuhtelulla on tarkoituksena irrottaa isompia hiukkasia kammion seinämiltä ja pohjalta sekä saattaa epäpuhtaudet pois kammioista. Lisäksi uusimpana puhdistusmenetelmänä on kosteutetun ilman käyttö puhdasilmahuuhtelussa, mutta menetelmän puhdistustehokkuudesta ei ole tietoa.

Tämän työn tarkoituksena oli testata erilaisia puhdistusmenetelmiä ja kehittää mahdollisimman tehokas puhdistus menetelmä laboratorion käyttöön. Työssä kokeiltiin kolme puhdistuskeinoa: otsonia, UV-säteilytystä ja näiden yhdistelmää. Jokaisessa puhdistuskeinossa lisäkeinona oli puhdasilmahuuhtelu. Kokeissa syötettiin kammioon dieselmoottorin pakokaasuja, kunnes hiukkaspitoisuus kammiossa oli yli $4000 \text{ \#}/\text{cm}^3$, jonka jälkeen pakokaasuja ikäännytettiin yön yli. Seuraavana päivänä aloitettiin puhdistusprosessi. Puhtaus tarkastettiin UV-valojen ja otsonin avulla. Tulosten perusteella kaikkien kolmen puhdistuskeinon yhdistelmä oli odotetusti tehokkain. Vuorokauden puhdistuksen jälkeen kammion kokonaishiukkaspitoisuus oli $15\text{--}25 \text{ \#}/\text{cm}^3$ ja halkaisijaltaan hiukkaset olivat suurimmaksi osaksi $15\text{--}49 \text{ nm}$. UV-valoilla puhdistettaessa kammiossa havaittiin vähäistä hiukkasmuodostusta puhtauden tarkistuksessa. Otsonilla puhdistettaessa puhdistusprosessia häiritsi puhdasilman mukana kammioon kulkeutuneet yhdisteet, jotka muodostivat hiukkasia reagoidessaan UV-valon ja otsonin kanssa.

ESIPUHE

Graduni aihe on jatkoa kandidaattitutkielmalleni, jossa tutkin dieselpakokaasuja, niiden muutunutta ja niiden terveys- ja ilmastovaikutuksia, joten aihe oli etukäteen tuttu pakokaasujen osalta. Toisaalta puhdistusprosessia en ollut aikaisemmin tutkinut. Työ suoritettiin helmikuun ja heinäkuun välisenä aikana vuonna 2013, josta ensimmäiset neljä kuukautta kului mittauksia ja mittausjärjestelyitä valmistellen ja kirjallisuutta etsien. Varsinaiset mittaukset suoritettiin 24.6.-19.7.2013, vaikkakin ei ongelmitta. Työn tarkoituksena oli tutkia pakokaasujen ikäännyttämiseen tarkoitetun kammion puhdistusmenetelmiä ja kehittää mahdollisimman tehokas puhdistusmenetelmä laboratorion käyttöön tulevista mittauksista.

Kiitän työn ohjaamisesta ja koejärjestelyjen rakentamisesta ohjaajiani Ari Leskistä Ilmatieteen laitokselta ja Kari Kuuspaloa Itä-Suomen yliopiston Ympäristötieteen laitoksen Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratoriolta. Lisäksi haluan kiittää Ilpo Nuutista ja Miika Kortelaista avusta mittauksien aikana. Kiitän Pasi Yli-Pirilää, joka tarkasti työn Ari Leskisen lisäksi.

26.9.2013 Kuopiossa

Kasper Juntunen

LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT

Brownin liike	nesteessä tai kaasussa hyvin pienten hiukkasten satunnainen liike
CPC	kondensaatioydinlaskuri (engl. condensation particle counter)
DPF	dieselajoneuvojen hiukkassuodatin (engl. diesel particle filter)
DOC	dieselajoneuvojen hapettava katalysaattori (engl. diesel oxidation catalyst)
FEP	perfluorieteenipropreeni (engl. Fluorinated Ethylene Propylene)
FMPS	reaaliaikainen hiukkaskokospektrometri (engl. Fast mobility particle sizer)
muutunta	pakokaasujen ikääntymisprosessi, jossa niiden kemiallinen koostumus muuttuu
PAH	polysykliset hiilivedyt (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons)
PFA	perfluorialkoksi (engl. perfluoroalkoxy)
ppb	suhdeyksikkö, joka tarkoittaa miljardisosaa (parts per billion)
ppm	suhdeyksikkö, joka tarkoittaa miljoonasosaa (parts per million)
SVOC	puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet (eng. semivolatile organic compounds)
VOC	haihtuvat orgaaniset yhdisteet (engl. volatile organic compounds)

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	6
2. KIRJALLISUUSKATSAUS	
2.1. POLTTOMOOTTORIAJONEUVOJEN PAKOKAASUT JA IKÄÄNTYMISKOKEET	8
2.1.1. Polttomoottoriajoneuvojen pakokaasut	8
2.1.2. Pakokaasujen ikääntymiskokeet	10
2.2. IKÄÄNTYMISKAMMIOT	11
2.3. PUHDISTUSMENETELMÄT	13
2.3.1. Läpivirtaushuuhtelu	14
2.3.2. UV-valoilla paisto ja läpivirtaus	14
2.3.3. UV-valoilla paisto ja huuhtelu puhtaalla ilmalla sekä otsonilla	15
3. TYÖN TAVOITTEET	17
4. AINEISTO JA MENETELMÄT	18
4.1. MITTAUKSET	18
4.2. MITTALAITTEET	
4.2.1. Ultrafine Condensation Particle Counter (CPC) Model 3022 A ja Condensation Particle Counter Model 3025 A	20
4.2.2. Fast Mobility Particle Sizer (FMPS)	21
4.2.3. Thermo Scientific Model 49i otsonianalysaattori	22
4.2.4. Thermo Scientific Model 42i TL	24
4.3. KAMMIO JA MUUT LAITTEET	26
4.4. KAMMION TESTAUS	26
4.5. OTSONIGENERAATTORIN TESTAUS	27
5. TULOKSET	
5.1. KAMMION TESTAUS	28
5.2. OTSONIGENERAATTORIN TESTAUS	31
5.3. PAKOKAASUJEN SYÖTÖT PUHDISTUSKOKEISSA	31
5.4. KAMMION PUHDISTAMINEN OTSONILLA, UV-VALOILLA JA LÄPIVIRTAUKSELLA	33
5.5. KAMMION PUHDISTAMINEN UV-VALOILLA JA LÄPIVIRTAUS-HUUHTELULLA	36

5.6. KAMMION PUHDISTAMINEN OTSONILLA JA LÄPIVIRTAUS-HUUHTELULLA	39
5.7. LOPPUPUHDISTUS	43
6. TULOSTEN TARKASTELU	45
7. JOHTOPÄÄTÖKSET	48
8. LÄHDELUETTELO	49
9. LIITTEET	51

1. JOHDANTO

Energiantuotannon ja moottoriajoneuvojen päästöjä ja päästöjen muutuntaa tutkitaan koko ajan enemmän niiden ilmasto- ja terveysvaikutusten takia. Muun muassa pienhiukkasilla on havaittu yhteys sydän- ja verenkierto elimistön sairauksiin ja syöpään. Lisäksi pakokaasut vaikuttavat pilvimuodostukseen, sillä pakokaasujen hiukkaset voivat toimia pilvien tiivistymisytiminä (Chiroco ym. 2010). On arvioitu, että pienhiukkaset aiheuttavat vuodessa 350 000 ennen aikaista kuolemaa Euroopan alueella (Sehlstedt et al. 2007). Lisäksi on arvioitu, että ulkoilman pienhiukkaset aiheuttavat vuodessa lähes 1300 ennen aikaista kuolemaa Suomessa (Salonen R. 2007). Kaupunkialueilla liikenne on suurin pienhiukkaslähte. Polttomoottorit, varsinkin dieselmoottorit, ovat merkittäviä pienhiukkaslähteitä, mutta liikenteessä syntyy myös jarru-, rengas- ja asfalttipölyä.

Moottorin palamisreaktiossa syntyviä pakokaasuja kutsutaan primäärisiksi pakokaasuiksi. Heti pakokaasujen vapauduttua palotilasta päästöt alkavat muuttua. Muutuntaa tapahtuu ilmakehässä pakokaasujen reagoidessa ilmakehän yhdisteiden ja auringonvalon kanssa, jolloin muodostuu sekundäärisiä aerosoleja. Sekundääriaerosolien muodostumismekanismeja ja terveysvaikutuksia ei vielä tunneta hyvin. Sekundääriaerosolitutkimuksissa käytetään ns. ikääntymiskammioita, joilla demonstroidaan ilmakehän reaktioita. Pakokaasuja johdetaan kammioon, jossa niiden annetaan reagoida ultraviolett(UV)-säteilytyksessä, jonka jälkeen voidaan tutkia muuttuneita päästöjä. Pakokaasuja tutkittaessa yksi tärkeä vaihe on kammion puhdistus kokeiden välissä. Kokeissa kammioon ja sen seinämille jää aerosolijäämiä ja puolihaihtuvia yhdisteitä, jotka pitää saada pois kammioista ennen seuraava koetta. Jäämät kammiossa vääristävät koetuloksia ja kokeet eivät näin ollen ole toistettavissa. Kammion puhdistamista koskevia systemaattisia tutkimuksia ei ole vielä tehty.

Tämän tutkielman tavoitteena on selvittää mahdollisimman tehokas puhdistusmenetelmä ikääntymiskammioilla. Tässä tutkimuksessa keskitytään dieselajoneuvojen päästöihin, koska niitä käytetään koeaerosolina. Kirjallisuuskatsauksessa käydään läpi polttomoottoriajoneuvojen päästöjen ikääntymis-kokeita ja -kammioita ja eri tutkimuslaitosten käytössä olevia puhdistusmenetelmiä. Kokeellisessa osiossa kokeillaan

puhdistusmenetelmien tehokkuutta ja kehitetään Itä-Suomen yliopiston Ympäristötieteen laitoksen Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorion ikääntymiskammioon tehokas puhdistusmenetelmä kokeiden välille.

2. KIRJALLISUUS KATSAUS

2.1. Polttomoottoriajoneuvojen pakokaasut ja ikääntymiskokeet

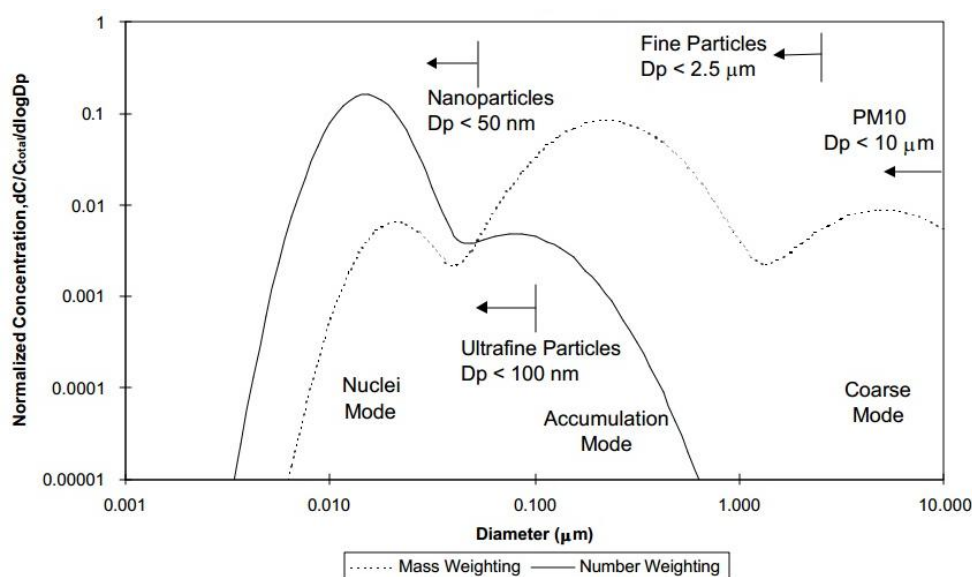
2.1.1. Polttomoottoriajoneuvojen pakokaasut

Ajoneuvoissa käytetään voimanlähteenä suurimmaksi osaksi joko diesel- tai bensiinimoottoria. Vaikka ajoneuvojen polttoainetehokkuutta on parannettu ja päästöjä vähennetty, ajoneuvot ovat edelleen merkittävin pienhiukkaslähte kaupunkialueella. (H.E.I., 2010) Dieselaajoneuvojen päästöjen hiukkaslukumääräpitoisuus kilometriä kohden on 8 ± 5 -kertaiset verraten bensiinimoottorien päästöihin (Ban-Weissa ym., 2009). Euroopassa dieselmoottorien määrä suhteessa bensiinimoottoreihin kasvaa koko ajan uusien autojen rekisteröintien perusteella. (ACEA, 2010). Vuodesta 2009 lähtien Euroopassa tuli voimaan EURO5-standardi, jonka mukaan jokaiseen dieselaajoneuvoon täytyi asentaa DPF (diesel particle filter) –hiukkassuodatin, joka vähentää dieselaajoneuvojen hiukkaspäästöjä hiukkaskoosta riippuen 95-100% (Yang ym. 2009).

Polttomoottorien päästöt voidaan ryhmitellä seuraavasti: kondensoitunut aines, hiukkaset sekä puolihaihtuvat (semivolatile organic compounds, SVOC) ja haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compounds, VOC). Diesel- ja bensiinimoottorien pakokaasujen kemialliset koostumukset ovat erilaiset. Molemmat pakokaasut koostuvat pääosin palamisreaktiossa muodostuvasta hiilidioksidista (CO_2) ja vesihöyrystä sekä palamisilman tyydestä. Bensiinimoottorien pakokaasut sisältävät lisäksi hiilimonoksidia (CO), hiilivetyjä ja typen oksideja (NO_x). Dieselpakokaasuissa on hiilidioksidin, vesihöyryn ja typen lisäksi myös happea, koska palamisreaktioon syötetään ilmaa ylimäärin. Dieselpakokaasuissa on huomattavasti pienempiä määriä hiilimonoksidia ja hiilivetyjä, mutta typen oksideja ja erityisesti pienhiukkasia on enemmän. Dieselaajoneuvot ovat suurin pienhiukkaslähte kaupunkialueella (H.E.I., 2002), mutta useat tutkimukset (Alan ja Gertler, 2005; Kunzli, 2000) ovat todenneet, että bensiinaajoneuvot ovat suurin ilmaa saastuttava tekijä kaupunkialueella. Suomen vanhan ajoneuvokannan johdosta nämä tutkimustulokset kuvaavat Suomen nykytilannetta hyvin. Bensiinaajoneuvojen päästöjen aiheuttamaa syöpäriskiä ei ole tutkittu yhtä paljon kuin dieselaajoneuvojen päästöjen aiheuttamaa riskiä, joten

bensiinijoneuvojen päästöt voivat lisätä syöpäriskiä kaupunkialueilla huomattavasti (Patern ym, 2006). Dieselmoottorien pienhiukkaspäästöt johtuvat sekoittumattomasta polttoilmasta ja –aineesta, jolloin palamisreaktio tapahtuu paikallisesti polttoainerikkaana korkeassa lämpötilassa. Molemmissa moottoreissa syntyy myös rikin oksideja, joita muodostuu moottorin voiteluöljyn palaessa. Dieselpakokaasujen hiilivedyistä osa on polysyklisiä hiilivetyjä (PAH), joista monet on todettu olevan syöpää aiheuttavia, eli karsinogeneeneja, tai mutageeneja, eli DNA vaurioita aiheuttavia. Pakokaasujen täydellistä kemiallista koostumusta ei vielä tunneta. (Zielinska ym., 2010)

Moottorityyppien pakokaasuissa on suuria eroja. Dieselmoottorien päästöt ovat 30-50 mg/km ja bensiinimoottorien päästöt vaihtelevat 0,5-13 mg/km ruiskutustekniikasta riippuen. Myös päästöjen lukumääräkonsentraatioissa on eroja. Dieselmoottorin hiukkaspäästöt lukumääräpitoisuus on noin 10^8 \#/cm^3 tasolla ilman DPF-suodatinta, kun bensiinimoottorin hiukkaspäästöjen lukumääräpitoisuus on $10^4/\text{cm}^3$ tasolla. Dieselpakokaasujen hiukkasten keskihalkaisija on 60–120 nm ja bensiinipakokaasujen 40-80 nm. Bensiinimoottorien hiukkaspäästöt ovat kooltaan pienempiä, mikä tarkoittaa, että hiukkaset kulkeutuvat syvemmälle hengityselimistössä. Pakokaasujen koostumukseen vaikuttaa myös kuormitus ja moottorin kunto. Kuormituksen kasvaessa pakokaasujen hiukkasten määrä kasvaa ja isojen hiukkasten osuus kokonaislukumääräpitoisuudesta kasvaa. Kuvassa 1 on esitetty tyypillinen dieselpakokaasujen hiukkasten lukumäärä- ja massakokojakauma. Dieselpakokaasujen hiukkasista eniten lukumäärällisesti on 10-30 nm hiukkasia. (Harris ym., 2000)



Kuva 1. Tyypillinen dieselmoottorin pakokaasujen hiukkaskokojakauma (Kittelson, 2000)

2.1.2. Pakokaasujen ikääntymiskokeet

Ikääntymiskokeissa tutkitaan ja pyritään mallintamaan, miten pakokaasut käyttäytyvät, reagoivat ja muuttuvat ilmakehässä. Pakokaasujen vapauduttua ilmaan pakokaasun komponentit hapettuvat keskenään tai ilmakehän yhdisteiden kanssa tai muuttuvat auringonvalon energian aiheuttaman virittymisen takia. Muutunutta tapahtuu myös lämpötilan muuttuessa pakokaasujen jäähtyessä, jolloin puolihihtuvat yhdisteet tiivistyvät hiukkasten pinnalle. Muutunnassa on suurelta osalta mukana ilmakehän ja pakokaasujen puolihihtuvat (SVOC) ja haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compounds, VOC). Pakokaasujen muutunutta ei ole tutkittu paljon, varsinkaan bensiinimoottorien osalta. Ikääntymiskokeissa tutkitaan kemiallisen koostumuksen ja hiukkaskoon muuttumista ja selvittämään reaktiomekanismeja. Näiden asioiden selvittäminen auttaa myös ilmasto- ja terveysvaikutusten arvioinnissa.

Pakokaasujen reaktiot jaetaan hiukkas- ja kaasufaasin reaktioihin. Kaasufaasin neljä tärkeintä muutuntareaktioita ovat (Atkinson, 1988):

- reaktiot NO_3 -radikaalin kanssa pimeässä
- reaktiot auringonvalon energian aiheuttaman virittymisen seurauksena
- reaktiot OH-radikaalin kanssa auringonvalossa
- reaktiot O_3 :n kanssa auringonvalossa ja pimeässä

NO_3 -radikaalin reaktiot ovat mahdollisia vain pimeässä, sillä NO_3 -radikaalit hajoavat fotolyysin kautta ja reagoiessaan NO:n kanssa. OH- ja O_3 -radikaalit muodostavat korkeassa NO-pitoisuudessa typpihappoa ja NO_2 :a, joten korkeassa NO-pitoisuudessa OH- ja O_3 -radikaaleja ei esiinny. Käytännössä tällainen tilanne on mahdoton ilmakehässä pakokaasujen nopean laimenemisen takia. NO_2 hajoaa ilmakehässä UV-säteilyn vaikutuksesta ja lisäksi, jos ilmassa on vapaita happiatomeja, NO_2 :sta muodostuu NO ja O_2 . Happimolekyylin ja happiatomin reagoiessa muodostuu otsoni. NO_3 -radikaalit lisäävät pakokaasujen hiukkasten muodostusta ja SVOC:en pitoisuutta. Samalla orgaanisen hiilen määrä kasvaa ilmakehässä. Haihtuvien yhdisteiden reagoiessa OH-radikaalin kanssa muodostuu hiukkasmaista orgaanista hiiltä. OH-radikaalit ovat hyvin reaktiivisia. Otsoni toimii hapettimena yhdisteille, joissa on hiiliatomien välisiä kaksoissidoksia.

Pakokaasujen hiukkasfaasin tärkeimmät muutuntareaktiot ovat (Zielinska ym., 2010):

- reaktiot O_3 :n kanssa
- nitraatio NO_2 :n kanssa
- reaktiot typpihapon (HNO_3) kanssa
- reaktiot dityppi-pentoksidin (N_2O_5) kanssa

NO_2 hapettuu O_3 :n avulla muodostaen nitraattiradikaalin (NO_3), joka reagoi NO_2 kanssa muodostaen dityppi-pentoksidia (N_2O_5). Dityppi-pentoksidi reagoi ilmassa olevan veden kanssa muodostaen lopulta typpihappoa (HNO_3). Kaasufaasissa typpihappoa voi muodostua NO_2 :n ja OH-radikaalin välisistä reaktioista. Yöaikaan VOC:t voivat olla tärkeimpiä hapettimia (Platt ja Heintz, 1994), jolloin NO_3 -radikaalin kanssa muodostuu orgaanisia nitraatteja. (Li ym., 2008)

Pakokaasujen ikääntyessä PAH-yhdisteet voivat reagoida NO_3 -radikaalin kanssa muodostaen nitro-PAH yhdisteitä, joiden tiedetään olevan karsinogeenisia. Auringonvalossa OH-radikaalien ja PAH-yhdisteiden väliset reaktiot ovat yleisiä, joten PAH-yhdisteiden viipymä ilmakehässä on korkeintaan muutamia tunteja. Nykyaikaisten dieselajoneuvojen VOC-päästöt ovat vähäisiä suodattimien ja hapettavien katalysaattorien (Diesel Oxidation Catalyst, DOC) ansiosta, mutta bensiinijoneuvoista VOC:a vapautuu ilmakehään. Pakokaasujen VOC-päästöistä muodostuu muutunnan myötä OH-radikaaleja ja otsonia (O_3). (Zielinska ym., 2010)

2.2. IKÄÄNTYMISKAMMIOT

Ikääntymiskokeisiin pakokaasuja tuotetaan moottorilla, joka kuormitetaan tietyllä vastuksella ja pakokaasu johdetaan kammioon, joka suljetaan pakokaasun syötön jälkeen. Kammio voi sijaita ulkona tai rakennuksen sisällä. Ulkona sijaitsevilla kammioilla auringonsäteilyä voidaan käyttää ikääntymisprosessissa, mutta sisällä sijaitsevilla kammioilla auringon valokemiallisiin reaktioihin johtavaa säteilyä jäljitellään UV-valoilla. Kammiossa pakokaasujen komponenttien annetaan reagoida, jonka jälkeen tutkitaan pakokaasujen koostumusta ja esimerkiksi optisia ja pilviydinominaisuuksia (ilmastovaikutukset) ja tehdään jatkokokeita, kuten solualtistuskokeita (terveysvaikutukset).

Kammion materiaalin vaatimukset ovat vaativat. Materiaalin tulisi olla mahdollisimman inerttiä niin kemiallisesti kuin sähköisesti ja samalla UV-valon läpäisevyyden mahdollisimman hyvä. Lisäksi materiaalin tulisi kestää mekaanista rasitusta ja lämpövaihtelua. Materiaalin tulisi olla mahdollisimman inerttiä, jotta häviöt kammion seinämille olisi mahdollisimman pienet ja jotta kammion seinämiltä ei irtoisi yhdisteitä pakokaasujen sekaan. Hyvä UV-valon läpäisevyys tarkoittaa sitä, että mahdollisimman suuri osa UV-säteilystä läpäisisi seinämän. Suurin osa tutkimuslaitoksista käyttää FEP (*Fluorinated Ethylene Propylene*)- tai PFA (*perfluoroalkoxy*)-teflonia. FEP-teflon on perfluorieteenipropreenia ja PFA on perfluorialkoksia, eli molemmat ovat fluorihilipolymeerejä, joten niiden ominaisuudet ovat hyvin samankaltaisia. Molemmat ovat läpinäkyviä ja kemiallisesti inerttejä ja kestävät lähes kaikkia kemikaaleja. Lisäksi kaasujen, nesteiden, kosteuden ja orgaanisten

höyryjen läpäisevyys on huono. Lisäksi materiaalin dielektrinen kestävyys on korkea ja se ei ole sähköisesti varautuva tai johtava. Materiaalilla on hyvin laaja käyttölämpötila (FEP -190-+240°C, sulamislämpötila +290°C) ja sen pinta on matala kitkainen ja huonosti tarttuva. Nämä teflonmateriaalit kestävät mekaanista rasitusta, kuten iskuja ja repimistä, ja ne ovat inerttejä ulkopuolisille altisteille. Lisäksi materiaalin UV-valon läpäisevyys on hyvä (96 % 0,025 mm paksuisella kalvolla). FEP ja PFA eivät sisällä pehmitettä ja niitä on helppo käsitellä ja prosessoida. PFA kestää hieman paremmin mekaanista rasitusta ja korkeita lämpötiloja, mutta nesteet, kaasut, kosteus ja orgaaniset höyryt läpäisevät sen helpommin. Mutta erot ovat hyvin pieniä, esimerkiksi PFA:n sulamislämpötila on 20-30°C korkeampi. (DuPont 2010)

Kammioilta vaaditaan myös muutakin kuin sopiva materiaali. Kammioon tulee olla läpiviennit näytelinjoja varten, joita pitkin näyteaerosoli, kuten pakokaasu, johdetaan kammioon. Lisäksi pitää olla tyhjennysventtiili, jotta kammio voidaan tyhjentää ja jotta puhdistuksen aikana saadaan läpivirtaus kammioon. Kammioon syötetään puhdistettua paineilmaa kammion täyttämiseksi ja näyte kaasun laimentamiseksi. Myös UV-valot kuuluvat kammiosysteemiin ja jäähdytyslaitteet, joilla kontrolloidaan lämpötilaa, jotta UV-valoja päällä ollessa lämpötila ei nousisi liian korkealle. Kokoonpuristuvan kammion painetta voidaan kontrolloida esimerkiksi asettamalla kammion päälle sopiva paino. Lisäksi ikääntymiskammiossa on usein lämpötila-, paine- ja ilman kosteusanturit, jotta ikääntymisprosessin vallitsevia olosuhteita voidaan tarkkailla.

2.3.PUHDISTUSMENETELMÄT

Vaikka kammion seinämät ovat mahdollisimman inerttejä, osa näytekäasusta deposoituu kammion seinämille ja myös irtoaa seinämltä. Hiukkasten irtoamista kutsutaan resuspensioksi. Osa kammioon johdetusta aerosolista on sähköisesti varautuneita ja voivat kiinnittyä kammion seinämille sähköiset voimien avulla. Lisäksi häviöitä muodostuu näyteaerosolin hiukkasten laskeutumisen ja Brownin liikkeestä johtuvan diffuusion myötä. Laskeuman aiheuttama hiukkashäviö riippuu hiukkasten koostumuksesta, koosta ja ajasta. Mitä kauemmin hiukkaset ovat kammiossa, sitä enemmän hiukkasia ennättää laskeutua

kammion pohjalle. Tämä ei johdu vain pitemmästä laskeutumisajasta vaan aerosolien hiukkaset törmäilevät kammiossa ja yhdistyvät muodostaen isompia hiukkasia, joiden laskeutumisnopeus on suurempi kuin alkuperäisten pienten hiukkasten. Hiukkasten törmäilyä ja sitä mukaan tapahtuvaa yhdistymistä kutsutaan koagulaatioksi.

Kokeiden välillä kammio pitää puhdistaa, jotta kokeen tulokset eivät vääristyisi ja jotta kammiossa olisi vain haluttu näyteaerosolia. Kammion puhdistuksessa on käytössä kolme eri menetelmää tai niiden yhdistelmiä. Puhdistusmenetelmät ovat huuhtelu, kammion ”paisto” UV-valoilla ja huuhtelu sekä kammion ”paisto” UV-valoilla ja huuhtelu otsonin kanssa. Ennen näitä menetelmiä kammio kannattaa imeä mahdollisimman tyhjäksi. Kuten aikaisemmin mainittiin, kammion puhdistuksesta ei ole aikaisemmin tehty systemaattisia tutkimuksia. Näin ollen puhdistukseen liittyvää tutkimustietoa löytyy niukasti.

2.3.1. Läpivirtaushuuhtelu

Läpivirtaushuuhtelussa kammiota huuhdellaan puhtaalla ilmalla. Kammioon johdetaan puhdistettua paineilmaa ja kammion tyhjennysventtiilistä ilmaa poistetaan joko paine-eron avulla tai koneellisesti. Näin ollen kammion sisällä oleva ilma korvataan puhtaalla ilmalla, jolloin kammion aerosoli poistuu poistoilman mukana. Yhtenä lisäkeinona on kokeiltu kammion suhteellisen ilmankosteuden nostamista huuhteluvaiheessa, mutta sen puhdistustehokkuudesta ei ole tietoa. Puhdistusmenetelmä on hyvin yksinkertainen ja halpa, mutta sen puhdistusteho on huono. Kammion aiempi aerosoli saadaan korvattu puhtaalla ilmalla, mutta ongelmana on, että kammion seinämille kiinnittyneet hiukkaset eivät irtoa heikon ilmavirran avulla. Lisäksi huomioon tulee ottaa kammioon muodostuva ilmankierto. Mahdollisimman hyvän puhdistustuloksen saamiseksi paineilman tulisi jakautua tasaisesti kammioon. Voimakasta ilmavirtaa kaikille kammion pinnoille on käytännössä mahdoton toteuttaa. Voimakkaassa ilmavirrassa hiukkasten aiheuttaman aerodynaamisen vastuksen voima irrottaisi hiukkaset seinämltä, mutta pienten hiukkasten aiheuttama aerodynaaminen vastus on niin pieni, että menetelmä olisi tehoton niiden osalta. Läpivirtaushuuhtelu toimii hyvin esimerkiksi esipuhdistuksena tai karkeana puhdistuksena ennen varsinaista puhdistusta.

Lisäksi läpivirtauksella poistetaan muilla keinoin irrotetut hiukkaset ja yhdisteet. (Hinds, 1999)

2.3.2. UV-valoilla paisto ja läpivirtaus

Hiukkasten absorpoidessa UV-säteilyä ne virittyvät ja hajoavat. Kun UV-säteilyn aallonpituus on 200-300 nm, happiradikaaleja ja otsonia muodostuu O₂-molekyylien hajotessa. (McNesby, 1964) Kun UV-säteilyn aallonpituus on yli 315 nm, otsonia muodostuu typpidioksidin (NO₂) hajotessa säteilyn vaikutuksesta typpimonoksidiksi (NO) ja happiradikaaliksi (O). Happiradikaali reagoi edelleen happimolekyylin (O₂) kanssa muodostaen otsonia. Vapaat radikaalit, kuten happiatomit ja otsoni, reagoivat virittyneiden hiukkasten kanssa muodostaen yksinkertaisia haihtuvia molekyyliä, kuten N₂ ja H₂O. Hiukkasten UV-säteilyn absorption määrään vaikuttaa hiukkasen koostumus, säteilyn aallonpituus ja etäisyys säteilylähteestä. Pakokaasujen kaikkia komponentteja ei saada puhdistettua UV-säteilyn avulla, koska osa komponenteista eivät voi muodostaa haihtuvia yhdisteitä radikaalien kanssa. Näiden komponenttien puhdistamiseksi tarvitaan ilmahuuhtelua, jolla yritetään saada komponentit poistettua kammioista. Suurin osa orgaanisista hiukkasista absorboi parhaiten säteilyä, jonka aallonpituus on 200-300 nm. UV-säteilyssä on kuitenkin otettava huomioon säteilyn terveysvaikutukset, minkä takia kammion puhdistuksessa käytetään usein UV-A:ta (aallonpituus 315-380 nm) kuin UV-B:tä (280-315 nm) tai UV-C:tä (100-280nm). UV-A on pitemmän aallonpituutensa johdosta läpäisevämpää, mutta sen foton on pieni energinen, joten terveysvaikutukset ovat vähäiset. UV-B säteily on huonosti läpäisevää, joten se ei läpäisisi teflonista tehtyjä kammion seinämiä. Säteilyn aallonpituutta rajoittaa myös kammiomateriaali ja sen kestävyys. (Vig, 1992)

Hiukkasten muodostuessa haihtuviksi molekyyleiksi ne irtoavat seinämltä ja saadaan läpivirtauksen avulla poistettua kammioista. UV-valon avulla myös kammion seinämlle kiinnittyneet hiukkaset saadaan irtoamaan virittymisen avulla, joten puhdistusteho on parempi kuin pelkällä huuhtelulla. UV-valoja ei tarvitse pitää koko ajan päällä vaan niitä voidaan käyttää jaksoittain, sillä hiukkasten irrottua seinämltä hiukkaspitoisuus kammiossa kasvaa ja samalla hiukkasten koagulaatio kasvaa. Näin ollen hiljalleen hiukkasten koko

kasvaa ja kokonaispitoisuus pienenee. Puhdistusprosessin kustannuksia voidaan vähentää minimoimalla UV-valojen käyttö. Puhdistusmenetelmä on helppo, halpa ja paljon tehokkaampi kuin pelkkä ilmalla huuhtelu, mutta UV-valojen käyttö vaatii valvontaa ja lisäksi jäähdytystä kammioon UV-valojen lämpenemisen vuoksi.

2.3.3. UV-valoilla paisto ja huuhtelu puhtaalla ilmalla sekä otsonilla

UV-valoilla paistoa voidaan tehostaa otsonin (O_3) avulla, sillä se on voimakkaasti hapettava ja helposti reagoiva kaasu. Otsoni hapettaa kammion epäpuhtauksia muodostaen yksinkertaisia aineita, kuten NO ja H_2O . On tutkittu, että pintojen puhdistaminen UV-säteilyn ja otsonin kanssa on 200-2000 kertaa nopeampi prosessi kuin pelkällä UV-säteilyllä tai otsonilla puhdistus. Puhdistusmenetelmällä on samat ominaisuudet kuin pelkällä UV-valolla puhdistettaessa, mutta prosessi on vain nopeampi. Menetelmä puhdistaa hyvin orgaanisia epäpuhtauksia, mutta epäorgaaniset yhdisteet, hiukkaset, metallit ja suolat pitäisi saada puhdistettua esipuhdistuksella. (Vig, 1992)

Otsonin lisäys UV-säteilytykseen lisää puhdistuksen tehoa. Lisäksi otsonin lisäys on helppo toteuttaa, koska otsonilla ja UV-säteilyllä puhdistus on kuiva prosessi, joka voidaan toteuttaa ilman läsnä ollessa. Menetelmä on halpa ja nopean prosessin johdosta tehokas. Näin ollen myös puhdistukseen kuluva aika ja siihen tarvittavaa energiaa säästetään, kuten UV-valojen käyttö vähenee. Säteilyn avulla tehty hapetusprosessi on hyvin tunnettu prosessi ja sen puhdistusmekanismi on varmennettu monissa eri tutkimuksissa. Otsonin ja UV-valojen avulla ei kammioista saada kaikkia hiukkasia puhdistettua, mutta hapetusreaktioiden avulla kammion reaktiiviset yhdisteet passivoidaan, jolloin ne eivät häiritse seuraavassa kokeessa. Puhdistusmekanismia voidaan käyttää moneen eri puhdistukseen, kuten jätevesiin, ihmisihon rasvoihin ja liuottimien jämiin.

3. TYÖN TAVOITTEET

Tutkimusta tehdessä tärkeää on, että lähtökohdat ovat kunnossa. Ikääntymiskammiokokeissa se tarkoittaa, että kammio on puhdas eikä sisällä ylimääräisiä epäpuhtauksia, kuten aikaisempien kokeiden jäämiä tai asennus- tai korjausvaiheessa kammioon jääneitä epäpuhtauksia. Tämän takia kammion puhdistus on erittäin tärkeä prosessi, jotta kokeista voidaan saada toistettavat ja tuloksista luotettavat. Kuitenkin puhdistus on vain yksi osa kokeen valmistelua.

Tämän työn tavoitteena on kehittää Itä-Suomen yliopiston Ympäristötieteen laitoksen Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratoriolle mahdollisimman tehokas ikääntymiskammion puhdistusmenetelmä. Puhdistusmenetelmän tehokkuutta arvioitaessa tärkeintä on kammion puhtaus, mutta myös puhdistukseen kuluva aika, valvonnan tarve ja kustannukset otetaan huomioon.

Työn tavoitteet:

- puhdistusmenetelmien ja niiden yhdistelmien kokeilu
- mahdollisimman tehokkaan menetelmän kehittäminen

4. AINEISTO JA MENETELMÄT

Tässä tutkimuksessa puhdistusprosessi suoritetaan dieselpakokaasuille. Ikääntymiskammiota voidaan käyttää myös bioenergiantuotannon päästöjen ikääntymiskokeissa, jolloin puhdistusprosessin on samanlainen, vaikka päästöjen koostumuksissa on eroavaisuuksia. Tutkielman alussa suoritettiin myös yhteydenottoja muihin tutkimuslaitoksiin. Yhteydenotot suoritettiin seuraaviin tutkimuslaitoksiin:

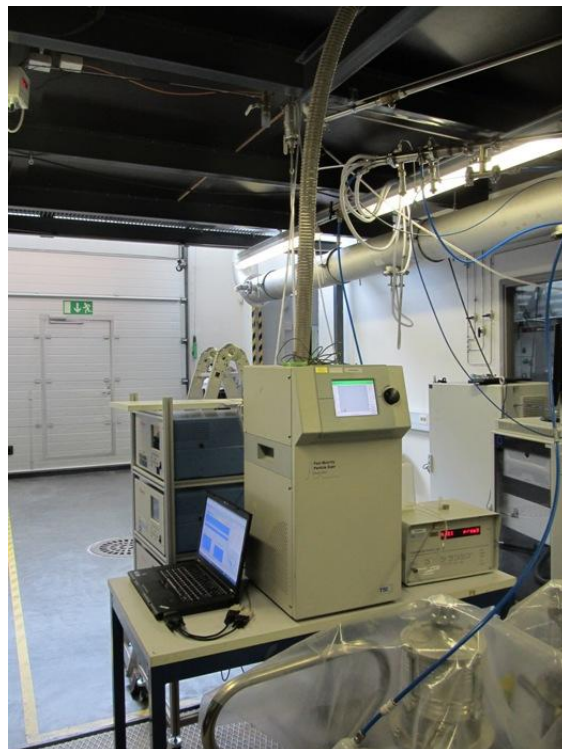
- Lundin yliopisto, Lund, Ruotsi
- Paul Scherrer Institute, Villigen, Sveitsi
- The National Center for Atmospheric Research (NCAR), Boulder, USA

Heiltä tiedusteltiin heidän käyttämiä puhdistusmenetelmiä ja vinkkejä aiheen tutkimiseen. Lisäksi aihe herätti kiinnostusta ja tutkimuksen tulokset raportoitiin heille. Yhteydenotoissa selvisi, että myös klooria käytetään puhdistusprosessissa. Kloorin tarkoituksena on katalysoida eli nopeuttaa otsonin reaktioita. Tässä tutkielmassa kuitenkin keskitytään läpivirtaushuuhteluun, UV-valoilla paistoon ja otsonihuuhteluun.

Koejärjestelyissä dieselpakokaasua tuotettiin kolmesylinterisellä Kubota D1105-T dieselmoottorilla (kuva 2) tyhjäkäynnillä. Moottorin ohjaus suoritettiin Froude Consine T.excel V4- moottorinohjauslaitteella. Pakokaasua laimennettiin huokoisella putkella, joka oli 16 cm pitkä ja halkaisija on 5,1 cm. Huokoisen putken keskellä on reikäputki, johon näyteaerosoli johdetaan. Samanaikaisesti uloimman putken ja keskellä olevan reikäputken väliin syötetään paineilmaa, joka reikien kautta sekoittuu näyteaerosoliin keskimmäisen putken sisällä. Lopuksi näyteaerosoli syötetään ejektorilaimentimen avulla kammioon. Lopulliseksi laimennuskertoimeksi saatiin noin 1:100. Laimennuskerroin määritettiin pakokaasusta ja ejektorilaimentimen jälkeen mitattujen hiilidioksidipitoisuuksien avulla.



Kuva 2 Kubota D1105-T dieselmoottori

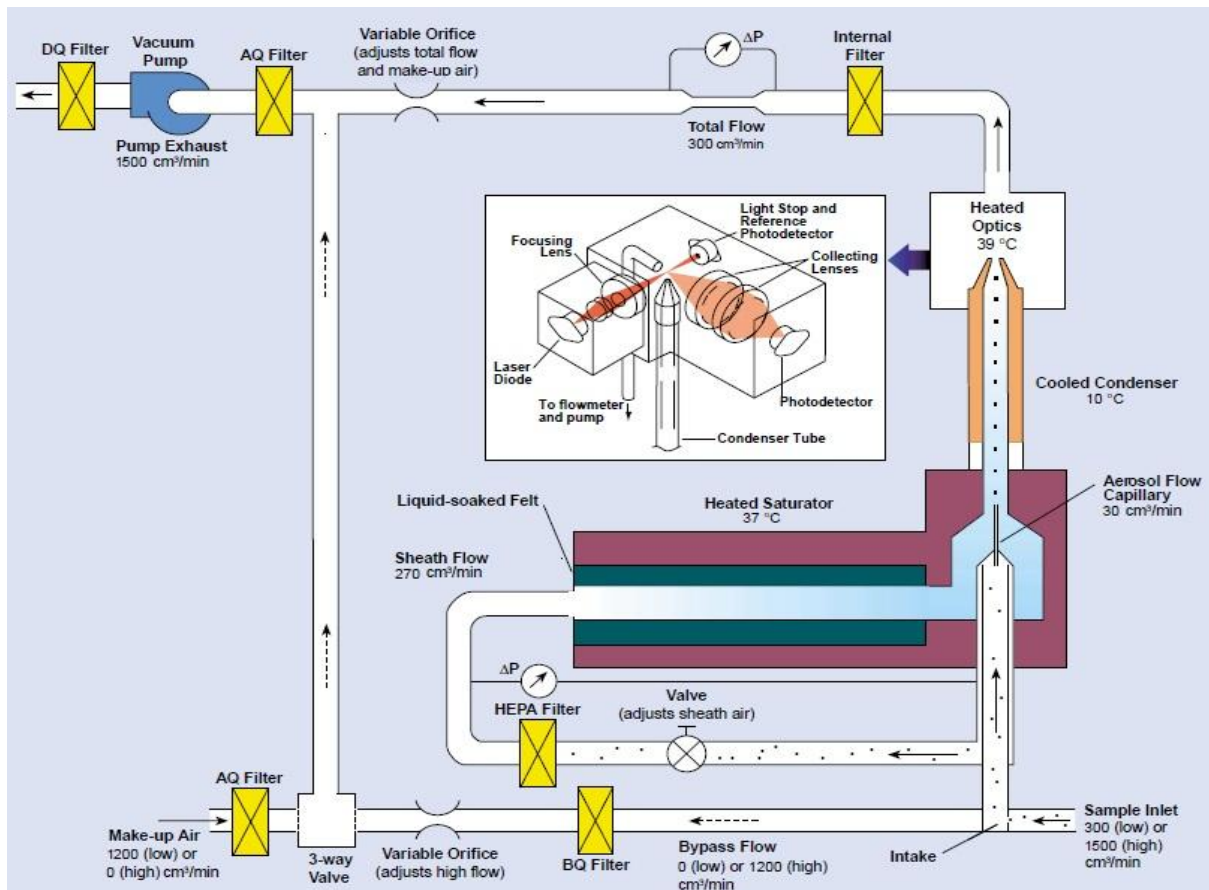


Kuva 3 Mittauslaitteisto

4.1. MITTALAITTEISTO

4.1.1. Ultrafine Condensation Particle Counter Model 3025 A ja Condensation Particle Counter Model 3022 A

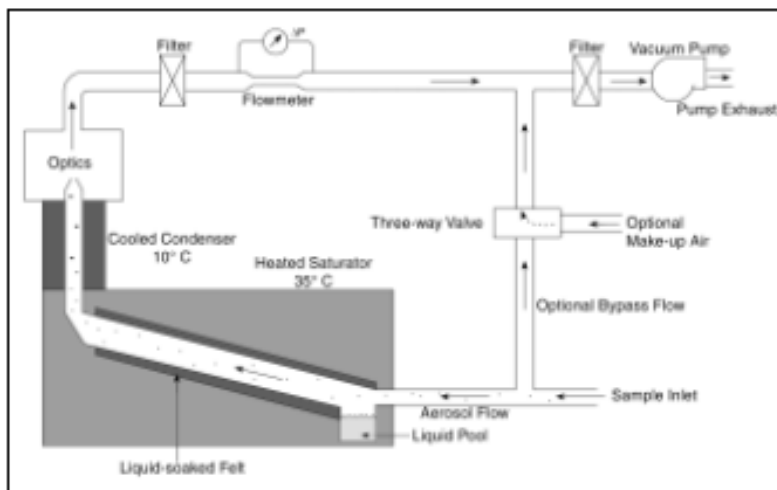
Testimittauksissa käytettiin TSI:n valmistamaa Ultrafine Condensation Particle Counter:a (Model 3025 A) hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuuden mittaamiseen. Virtauksena käytettiin 1,5 l/min. CPC Model 3025 A mittaa hiukkaset, jotka ovat halkaisijaltaan 3-1000 nm. CPC:ssä näyteaerosoli virtaa lämmitetyn saturaattorin läpi, jossa on kylläisessä höyrynpaineessa butanolia. Saturaattorin jälkeen on jäähdytetty kondensaattori, jossa butanoli tiivistyy näyteaerosolin hiukkasten pinnalle kasvattaen niiden kokoa, jotta ne voidaan optisesti havaita. Kuvassa 4 on esitetty CPC:n toiminta yksityiskohtaisemmin.



Kuva 4 CPC Model 3025 A kaavapiirros (TSI Inc.)

Varsinaisissa mittauksissa käytettiin TSI:n valmistamaa Condensation Particle Counter Model 3022 A:ta ja virtauksena 1,5 l/min. Varsinaisissa mittauksissa käytettiin Model 3022 A:ta, koska puhdistuskokeissa 3025 A:n mittaama maksimipitoisuus ylittyi. Model 3025

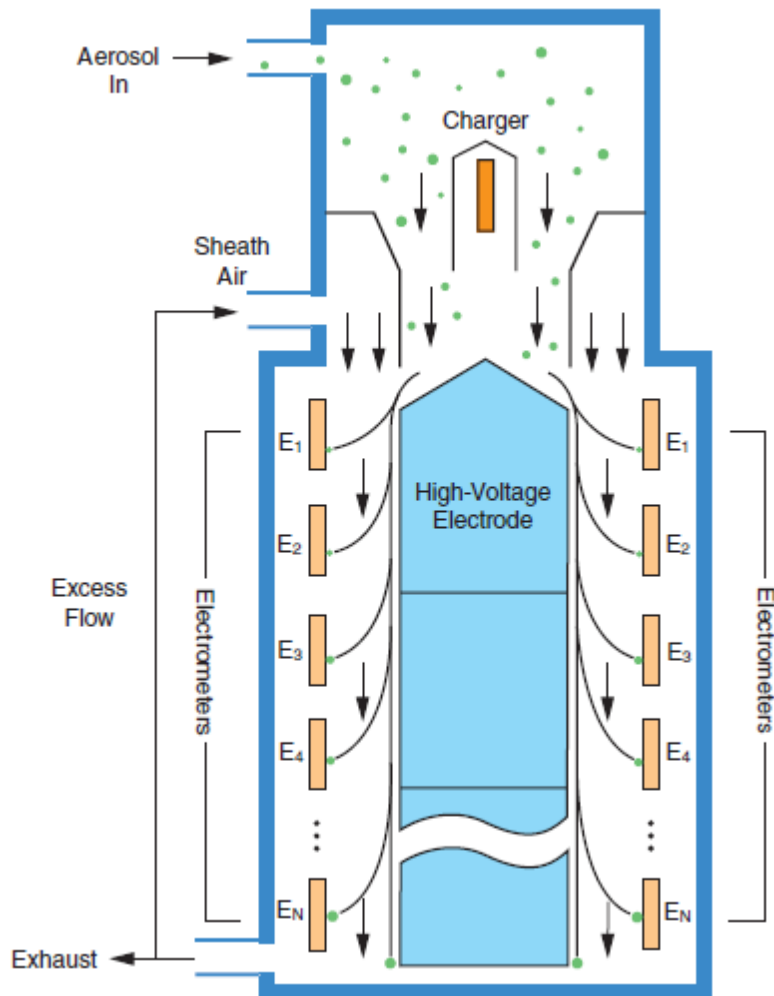
A:ssa maksimipitoisuus on $9,99 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$, kun Model 3022 A:n maksimi on $9,99 \times 10^7 \text{ \#/cm}^3$. Laitteet poikkeavat myös mitattavien hiukkasten koossa hieman, sillä CPC 3022 A mittaa halkaisiltaan 7-1000nm hiukkasia. Toiminnan peruseriaate on sama, vaikka laitteet ovat rakenteellisesti erilaisia. Kuvassa 5 on CPC Model 3022 A:n kaavapiirros.



Kuva 5 CPC Model 3022 A kaavapiirros (TSI Inc.)

4.1.2. Fast Mobility Particle Sizer (FMPS)

Mittauksissa käytettiin TSI:n valmistamaa Fast Mobility Particle Sizer (FMPS)-spektrometria Model 3091. FMPS mittaa hiukkaset, jotka ovat halkaisijaltaan 5,6-560 nm, ja muodostaa niistä hiukkaskokojakauman yhden sekunnin tarkkuudella. FMPS:ssa näyteaerosolin hiukkaset tehdään positiivisesti varautuneiksi koronavaraajan avulla. Varautuneet hiukkaset johdetaan keskelle korkeajännite-elektrodipylvästä. Elektrodille asetetaan positiivinen jännite, jolloin muodostuu voimakas sähkökenttä, joka hylkii positiivisia hiukkasia niiden sähköisen liikkuvuuden mukaan. Hiukkaset osuvat sivulla oleville elektrometreille luovuttaen varauksensa. Hiukkaset, joilla on suuri sähköinen liikkuvuus, osuvat ylemmille elektrodeille, ja hiukkaset, joilla on matalampi sähköinen liikkuvuus, alemmille. Hiukkasten kokoluokittelu onnistuu, koska sähköinen liikkuvuus on karkeasti ottaen kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon. Kuvassa 6 on FMPS:n toiminnan kaavapiirros.



Kuva 6 FMPS toimintaperiaate (TSI Inc.)

4.1.3. Thermo Scientific Model 49i otsonianalysaattori

Kammion otsonipitoisuus mitattiin Thermo Scientific Model 49i-otsonianalysaattorilla. Otsonianalysaattorin toiminta perustuu UV-säteilyn fotometriseen teknologiaan. Sillä voidaan mitata muutaman ppb-pitoisuuksista 200 ppm asti. Analysaattori mittaa yhtäaikaaisesti näytettä referenssiaerosolia ja viive on 20 sekuntia. Sen toiminta perustuu siihen, kuinka otsoni absorptioi UV-valoa, jonka aallonpituus on 254 nm. UV-valon absorboitunut määrä on suoraan verrannollinen otsonin määrään Beer-Lambert-lain mukaan:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC}$$

, missä K= molekyylin absorptiotehokkuus

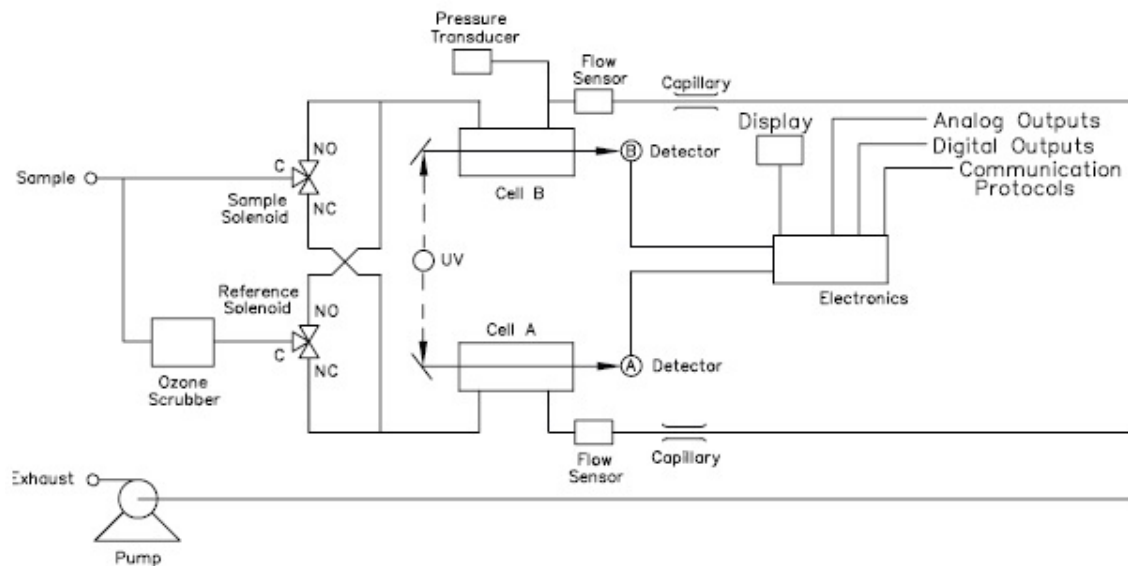
L = kammion pituus

C = otsonikonsentraatio (ppm)

I = UV-valon intensiteetti näyteilmassa

I_0 = UV-valon intensiteetti referenssi-ilmassa

Otsonianalysaattorissa näytevirtaus jaetaan kahteen virtaukseen. Toinen virtaus kulkee otsonipesurin läpi muodostaen referenssi-ilman ja toinen virtaus kulkee suoraan mittauskammioon. Laitteessa on mittauskammiot A ja B. Venttiilit muuttavat virtauksien paikkaa kammioiden A ja B välillä 10 sekunnin välein. Kun näyteilmaa virtaa kammioon A, referenssi virtaa kammioon B ja toisin päin. UV-valon intensiteetin kammioissa mittaavat A ja B detektorit. Kun venttiili vaihtaa virtauksien paikkaa, parin sekunnin ajan mittaustulokset jäävät huomioimatta, jotta kammion ehtivät huuhtoutua. Analysaattorin laskee otsonipitoisuuden kummankin kammion mittausten keskiarvojen perusteella. Kuvassa 7 on esitetty otsonianalysaattorin kaavapiirros.



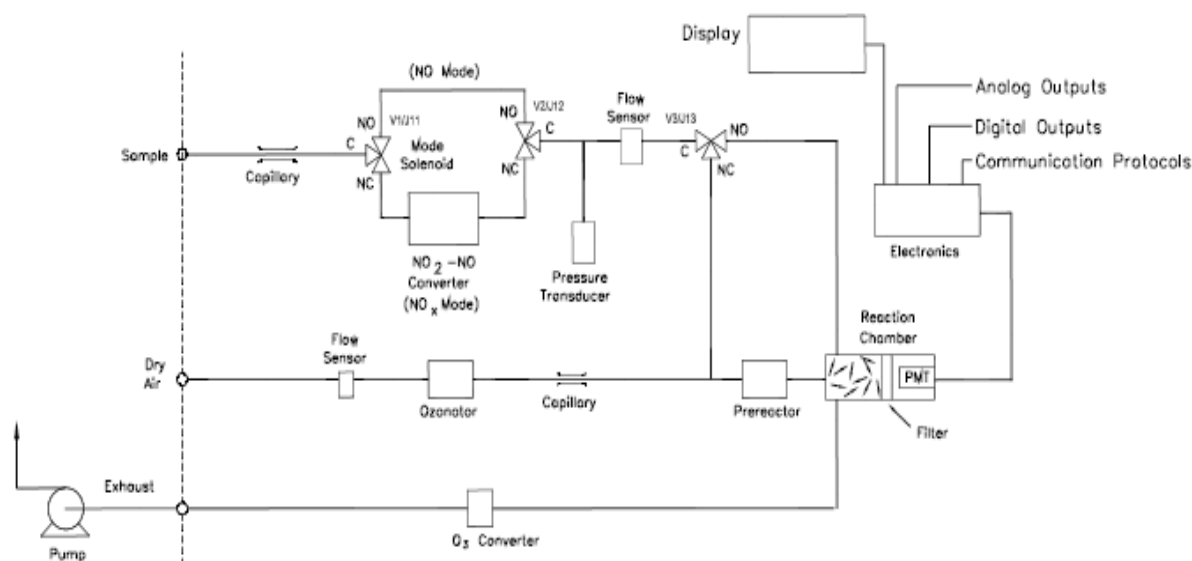
Kuva 7 Thermo Scientific 49i otsonianalysaattorin toimintakaavio (Thermo Fisher Scientific inc., 2007)

4.1.4. Thermo Scientific Model 42i TL

Kammion typen oksidipitoisuuksia mitattiin Thermo Scientific Model 42i TL NO-, NO₂- ja NO_x-analysaattorilla. Analysaattorilla voidaan mitata ilman typen oksidipitoisuuksia alhaisista pitoisuuksista aina 1000 ppb asti. Mittausperiaate perustuu NO ja O₃ reaktion luminenssiin, eli viritystilan purkautumiseen.



NO₂ täytyy muuttaa NO-muotoon, jotta reaktio O₃ kanssa on mahdollinen. Venttiili säätelee, meneekö näyteilma NO-muuntimen läpi, jolloin mitataan näyteilman kokonaistyyppioksidipitoisuus (NO_x) vai ohittaako näyteilma muuntimen, jolloin mitataan näyteilmasta vain NO-pitoisuus. NO₂-pitoisuus lasketaan NO_x- ja NO-pitoisuuden erotuksella. Laitteessa on oma otsonigeneraattori luminenssireaktiota varten. Kuvassa 8 on Thermo Scientific Model 42i TL:n kaavapiirros toimintasta.



Kuva 8 Thermo Scientific Model 42i TL kaavapiirros (Thermo Fisher Scientific inc., 2007)

4.2. MITTAUKSET

Ennen mittauksia suoritettiin testimittauksia CPC 3025 A:lla kammion ja otsonigeneraattorin osalta. Näissä testeissä kammion läpivirtaus oli pienempi kuin varsinaisissa mittauksissa. Ilmanpoistoa tehostettiin myöhemmin, joten tuloilmavirtaus pystyi olemaan kovempi ja näin ollen myös kammion ilmanvaihtuvuus on tehokkaampaa. Varsinaisia mittauksia suoritettiin yhteensä kolme kappaletta, joista kukin kesti kolmesta viiteen päivää. Viimeiseksi suoritettiin vielä kammion puhdistus tulevia kokeita varten. Jokaisessa mittauksessa ensimmäisenä päivänä suoritettiin pakokaasun syöttö kammioon ja suoritettiin ikäännytyks. Pakokaasun syötettiin kammioon niin pitkään, kunnes CPC 3022A- mittalaite mittasi tulokseksi ensimmäisen kerran vähintään 4000 \#/cm^3 . Ikäännytyksessä pakokaasun syötön jälkeen kammiossa pidettiin UV-valoja päällä tunnin ajan ja tämän jälkeen ikääntymisprosessin annettiin jatkua yön yli. Seuraavana aamuna aloitettiin varsinainen puhdistusprosessi. Mittausten tarkka aikataulu on esitetty liitteessä 1.

Ensimmäinen puhdistusmittaus täytyi toistaa, sillä otsonigeneraattorista itsestään vapautui kammioon hiukkasia otsonin vaikutuksesta. Asia korjattiin laittamalla HEPA (High Efficiency Particulate Air filter)-hiukkassuodatin otsonilinjaan juuri ennen kammiota. Otsonin puhtaus varmistettiin vielä mittaamalla otsonin hiukkaspitoisuus, joka oli $0,01 \text{ \#/cm}^3$. Lisäksi hiukkasten kokojakaumissa virhettä aiheuttaa FMPS 3091-mittalaittevirhe, jonka seurauksena hiukkaskoot 7,5-15 nm korostuvat jokaisessa kokojakaumassa.

Onnistuneet mittaukset suoritettiin 24.6.-19.7.2013. Ensin suoritettiin UV-valoilla ja läpivirtauksella puhdistaminen 24.-28.6, jossa kammion puhtauden tarkastus suoritettiin vain UV-valojen avulla. Otsonilla, UV-valoilla ja läpivirtauksella puhdistaminen, eli oletettu nopein puhdistusmenetelmä suoritettiin 3.-5.7. Otsonilla ja läpivirtauksella puhdistaminen suoritettiin 15.-19.7. Puhdistusta pitkitti puhdasilman mukana tulleet yhdisteet, jotka aiheuttivat hiukkasmuodostusta kammiossa otsonin ja UV-valojen kanssa. Puhdasilmalinjan kompressorin kanssa samaan tilaan oli tuotu tuoreita kuusipolttopuita, joiden terpeenit luultavammin aiheuttivat hiukkasmuodostuksen. Yhdisteet saatiin poistettua puhdasilmakoneen metaanireaktorien avulla. Jokaisen mittausviikon ensimmäisenä päivänä suoritettiin pakokaasujen syöttö kammioon ja ikäännytyks. Seuraavana päivänä aloitettiin

puhdistaminen. Lisäksi puhdistuskokeiden jälkeen 22.-23.7. suoritettiin loppupuhdistus seuraavia kokeita varten.

4.3. KAMMIO JA MUUT LAITTEET

Kokeissa käytetty kammio on tehty 250 µm paksusta FEP-teflonista. Kammion mitat ovat 3,4 m x 3,4 m x 2,4 m ja tilavuus on noin 27 m³. Kammio on rakennettu metallikehikon ja vaijereiden varaan siten, että kammion yläosa voi laskeutua painovoimaisesti noin metrin korkeuteen. Kammiota täytettäessä sen yläosa nousee takaisin ylipaineen avulla. Kammiossa on kaksi poistoventtiiliä, kaksi mittausläpi vientiä ja lisäksi läpivienti otsonin syöttöä varten. Kammioon tuotetaan puhdasta ilmaa AADCO 737-15 puhtasilmageneraattorilla, jolla voidaan tuottaa 250 l/min puhdasta ilmaa. Otsonigeneraattorissa syötetään ilmaa putkeen, jossa on UV-C lamppu (aallonpituus 254 nm). UV-valon hajottaessa O₂-molekyylejä muodostuu happiradikaaleja, jotka reagoivat O₂-molekyylien kanssa muodostaen otsonia. Lampun avulla muodostettu otsoni johdetaan suoraan ikääntymiskammioon. Otsonigeneraattorin testauksessa syötettiin ilmaa otsonigeneraattoriin 20 l/min, jolloin ilman otsonipitoisuudeksi saatiin 22-25 ppm.

Kammio sijaitsee suljettavassa huoneessa, jonne auringonvaloa pääsee hyvin vähän. Kokeiden aikana auringonvaloa jäljitellään kammiohuoneessa olevien UV-valojen avulla. Kammiohuoneessa on 180 Sylvania F36W/BLB-TB lamppua, jotka tuottavat valoa 315-400 nm aallonpituudella 36 W teholla. Valojen keskimääräinen aallonpituus on 365 nm ja kaikkien valojen päällä ollessa UV-säteilyn intensiteetti kammiossa on 29 W/m². Lisäksi kammiohuoneessa on Argo AW764CL- jäähdytyslaite, jolla kammiohuonetta jäähdytetään UV-valojen ollessa päällä. Kammion lämpötilaa ja painetta seurattiin tiedonkeruujärjestelmän avulla 1 sekunnin tarkkuudella.

4.4. KAMMION TESTAUS

Ennen varsinaisia kokeita kammio vaati kokeiluja, joihin liittyi kammion läpivirtaushuuhtelun testaamista ja tulevan puhtaan ilman jakamista erisuuntiin reikäputken avulla. Lisäksi kokeiltiin UV-valoja ja mittauslaitteita. Kammioon ei syötetty näyteaerosolia,

mutta kammion sisällä oli epäpuhtauksia näyteaerosolin häviökokeista, joissa käytettiin ammoniumsulfaattia. Ensimmäisessä testimittauksessa 14.3.2013 kammion UV-valot laitettiin päälle klo 12.43 ja sammutettiin klo 15.30. Kammion nollatason mittaaminen aloitettiin FMPS:lla klo 10.54 ja CPC:lla 11.07. FMPS-mittaukset lopetettiin klo 15.57 ja CPC- mittaukset seuraavana päivänä 15.3.2013 klo 10.14. CPC-mittauksista on kuitenkin taukoja tietokoneen lepotila-asetusten vuoksi, jolloin mittaukset keskeytyivät, kunnes tietokonetta käytettiin seuraavan kerran. Lepotila poistettiin käytöstä seuraavissa kokeissa.

Toisessa kammion testimittauksessa mittaus aloitettiin 20.3.2013 klo 9.25 molemmilla laitteilla. UV-valot laitettiin päälle ensimmäisen kerran klo 9.28. Tämän jälkeen UV-valot olivat päällä joka toisen tunnin. Mittausten ajan kammiossa oli jatkuva läpivirtaus. Klo 14.28 UV-valot sammutettiin ja kammion imettiin lähes tyhjäksi pölynimurilla. Klo 14.38 kammio oli tyhjä, jonka jälkeen aloitettiin kammion täyttö. Klo 15.34 kammio oli täysi ja aloitettiin taas läpivirtaushuuhtelu. Klo 15.34 lopetettiin FMPS-mittaus ja CPC mittasi yön yli. Seuraavana aamuna 21.3. käynnistettiin FMPS ja läpivirtaushuuhtelu lopetettiin klo 8.59. Klo 9.00 laitettiin UV-valot päälle ja mitattiin klo 12.05 asti. Testimittauksissa verrattiin ensimmäisen mittauksen ja UV-valoilla ja läpivirtaushuuhtelulla puhdistetun kammion tuloksia, kun UV-valojen olivat päällä.

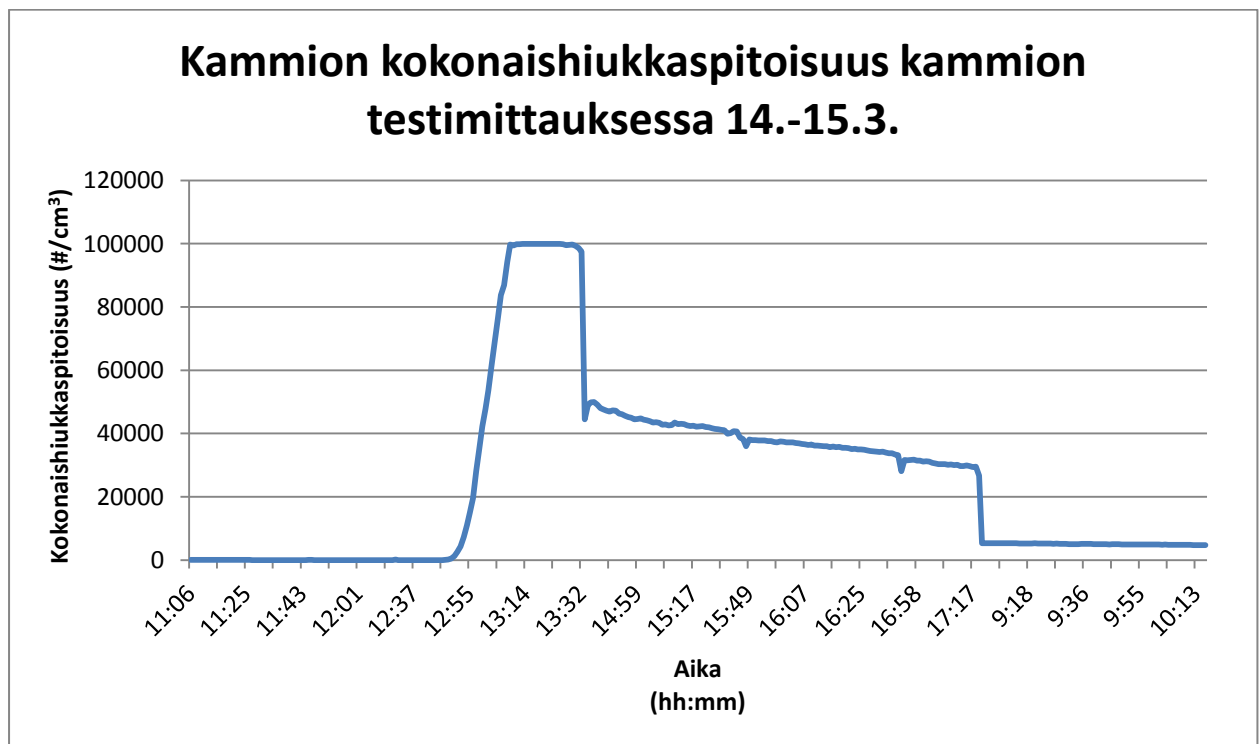
4.5. OTSONIGENERAATTORIN TESTAUS

Otsonigeneraattorin testaus kammion kanssa suoritettiin 10.5.2013. Aluksi kammio täytettiin puhtaalla ilmalla, jonka jälkeen kammioon laitettiin läpivirtaus. Klo 11.55 laitettiin otsonigeneraattori päälle 20 l/min virtauksella. Tämän jälkeen katsottiin, kuinka nopeasti otsonipitoisuus kammiossa nousee. Klo 12.30 otsonigeneraattorin virtaus nostettiin 34 l/min. Otsonigeneraattori sammutettiin klo 15.00 ja tämän jälkeen vielä mitattiin 30 minuutin ajan otsonipitoisuuden laskua.

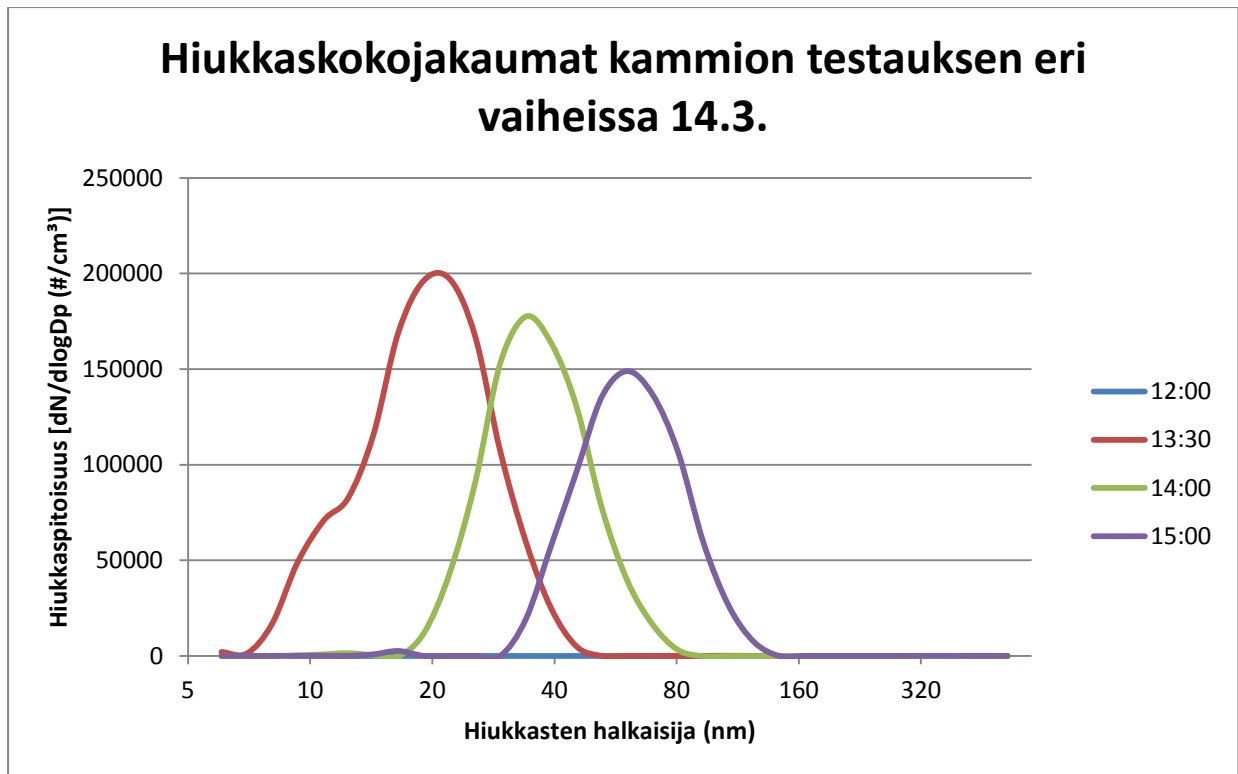
5. TULOKSET

5.1. KAMMION TESTAUS

Kammion ensimmäinen testi suoritettiin 14.-15.3. Kammio täytettiin aamulla ja klo 12.34 kammioon laitettiin UV-valot päälle, jotka sammutettiin klo 15.30. Mittaukseen tuli katkoja mittaustietokoneen virransäätöasetusten takia. Lisäksi hiukkaspitoisuus saavutti nopeasti CPC 3025 A:n maksimipitoisuuden ($99\,999\text{ \#/cm}^3$). Kuvassa 9 on esitetty kammion kokonaishiukkaspitoisuus kammion testauksessa ja kuvassa 10 on esitetty hiukkaskokojakaumat testauksen eri vaiheissa.

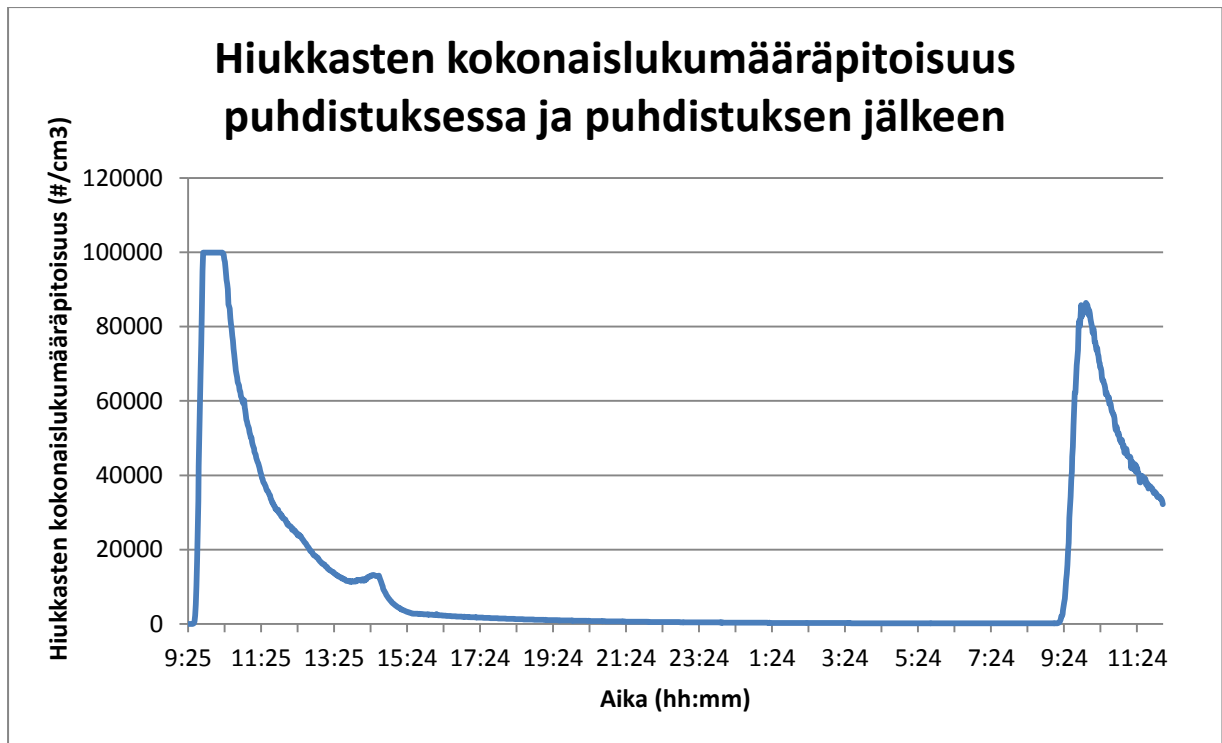


Kuva 9 Kammion testauksen hiukkasten kokonaispitoisuus CPC 3025 A:lla mitattuna 14.3. klo 11.07 – 15.3. klo 10.14



Kuva 10 Kammion hiukkasten kokojakaumat testauksen eri vaiheissa 14.3. klo 10.54 – 15.57.

Toinen kammion testaus suoritettiin 20.-21.3., jolloin kokeiltiin kammion puhdistamista. Keskiyökoonaamuna 20.3. kammio täytettiin ja klo 9.28 UV-valot laitettiin päälle ensimmäisen kerran, jonka jälkeen ne olivat päällä joka toisen tunnin. Viimeisen kerran UV-valot sammutettiin klo 14.28, jonka jälkeen kammio imettiin tyhjäksi ja täytettiin klo 14.30-15.34. Yön yli kammioon jätettiin läpivirtaushuuhtelu. Torstaina 21.3. suoritettiin kammion puhtauden tarkistus. Klo 9.00 läpivirtaushuuhtelu lopetettiin ja UV-valot laitettiin päälle tunniksi. Klo 12.05 lopetettiin mittaukset. Kuvassa 11 on toisen testimittauksen kokonaishiukkaspitoisuus ja kuvassa 12 puhtauden tarkistuksen hiukkaskokojakaumat tarkistuksen eri vaiheissa.



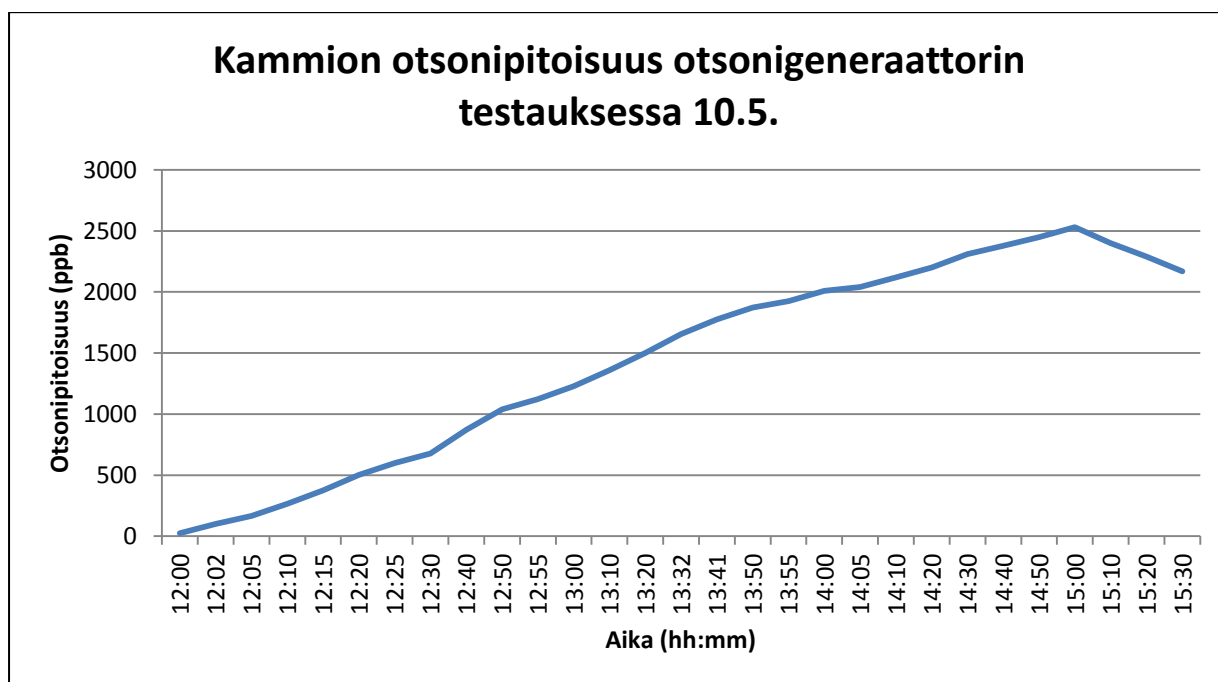
Kuva 11 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus toisessa testimittauksessa 20.3. klo 9.25 – 21.3. klo 12.05



Kuva 12 Kammion hiukkaskokojakaumat puhtauden tarkistuksen eri vaiheissa tarkastuksessa 21.3.

5.2. OTSONIGENERAATTORIN TESTAUS

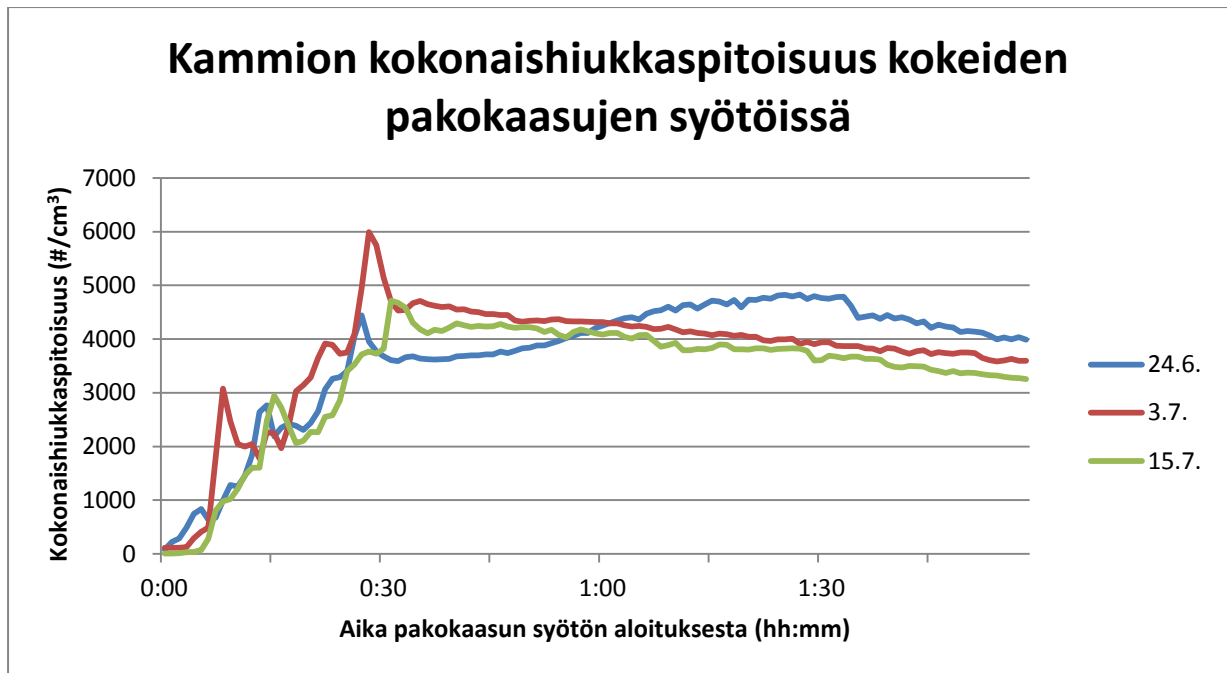
Otsonigeneraattoritestissä 10.5. generaattori oli päälle klo 11.55-15.00 ja kammiossa oli käynnissä läpivirtaushuuhtelu koko ajan. Kuvassa 13 on esitetty kammion otsonipitoisuus testauksessa.



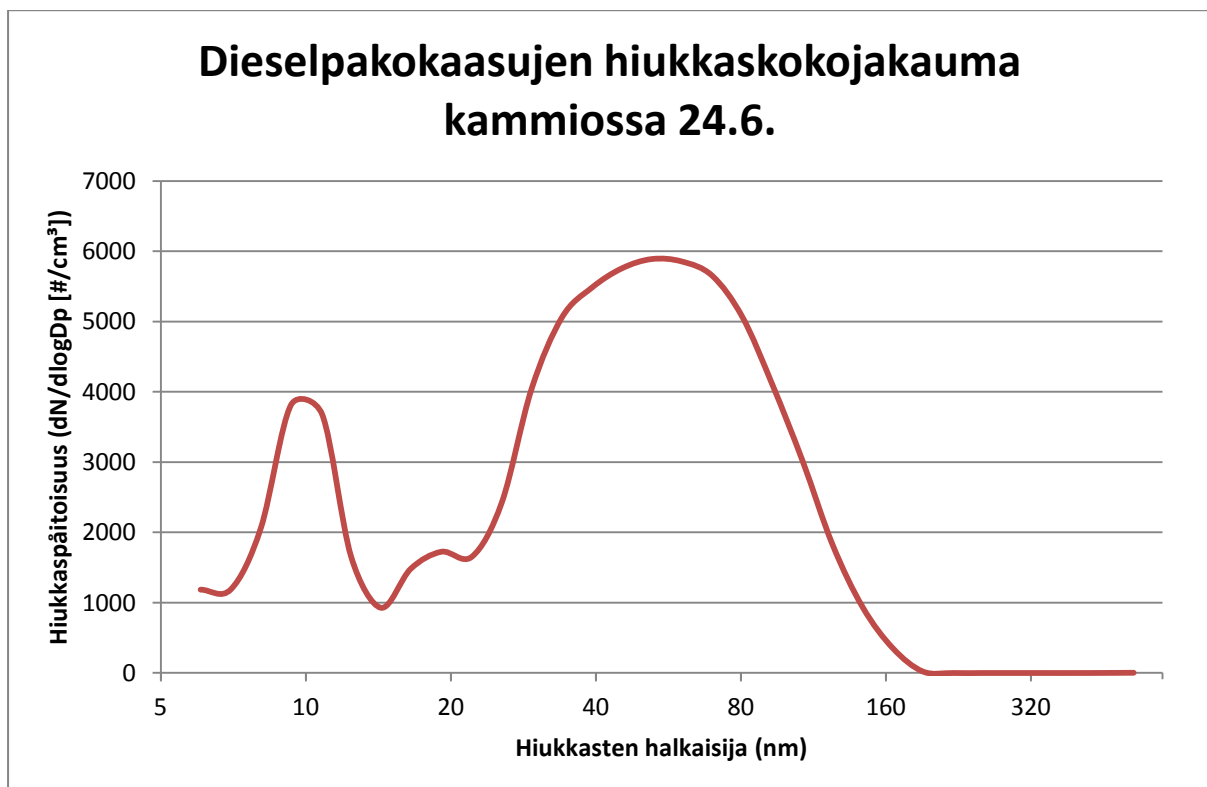
Kuva 13 Kammion otsonipitoisuus otsonigeneraattorin testauksessa 10.5.

5.3. PAKOKAASUJEN SYÖTÖT PUHDISTUSKOKEISSA

Mittausten ensimmäisenä päivänä suoritettiin pakokaasujen syöttö. Pakokaasuja syötettiin kammioon, kunnes ensimmäisen kerran CPC 3022 A mittasi minuutin keskiarvohiukkaspitoisuudeksi 4000 \#/cm^3 tai enemmän. Hiukkaspitoisuus nousi mittauksissa vielä tämän jälkeen pakokaasujen sekoittumisen vuoksi. Kuvassa 14 on esitetty pakokaasujen syöttöjen kokonaishiukkaspitoisuudet puhdistuskokeissa. Pakokaasujen hiukkaskokojakauma syötössä on esitetty kuvassa 15.



Kuva 14 Kammion hiukkaspitoisuus pakokaasujen syötöissä puhdistuskokeissa.

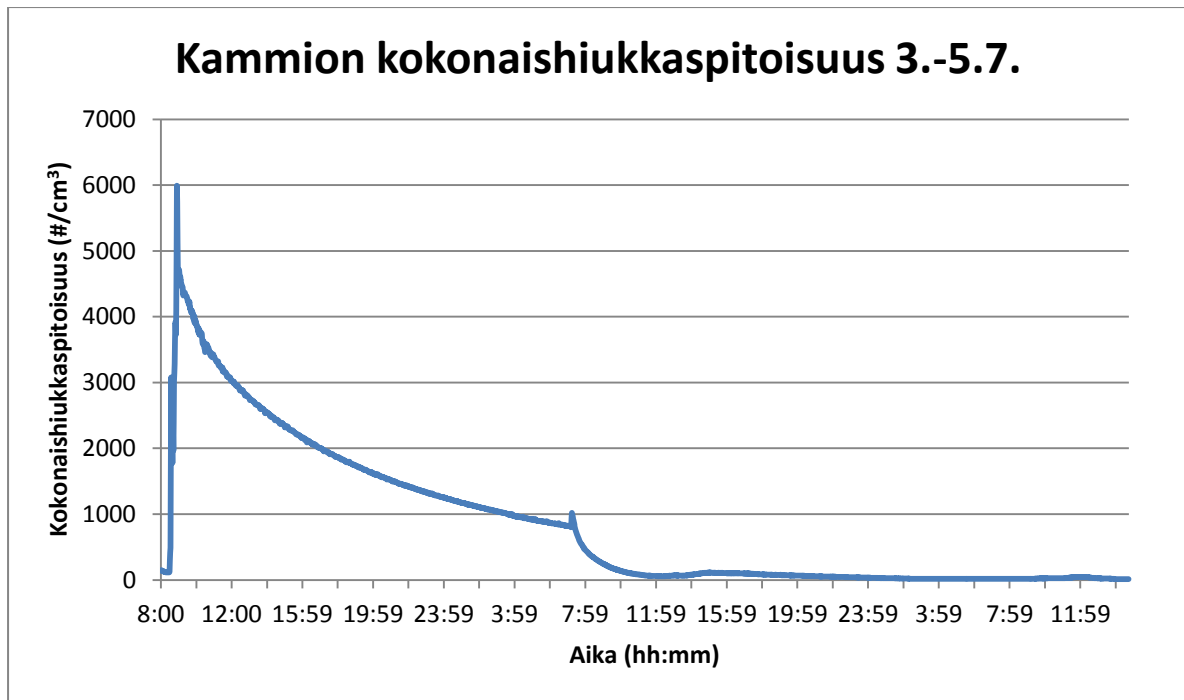


Kuva 15 Dieselpakokaasujen hiukkaskokojakauma syötössä 24.6.

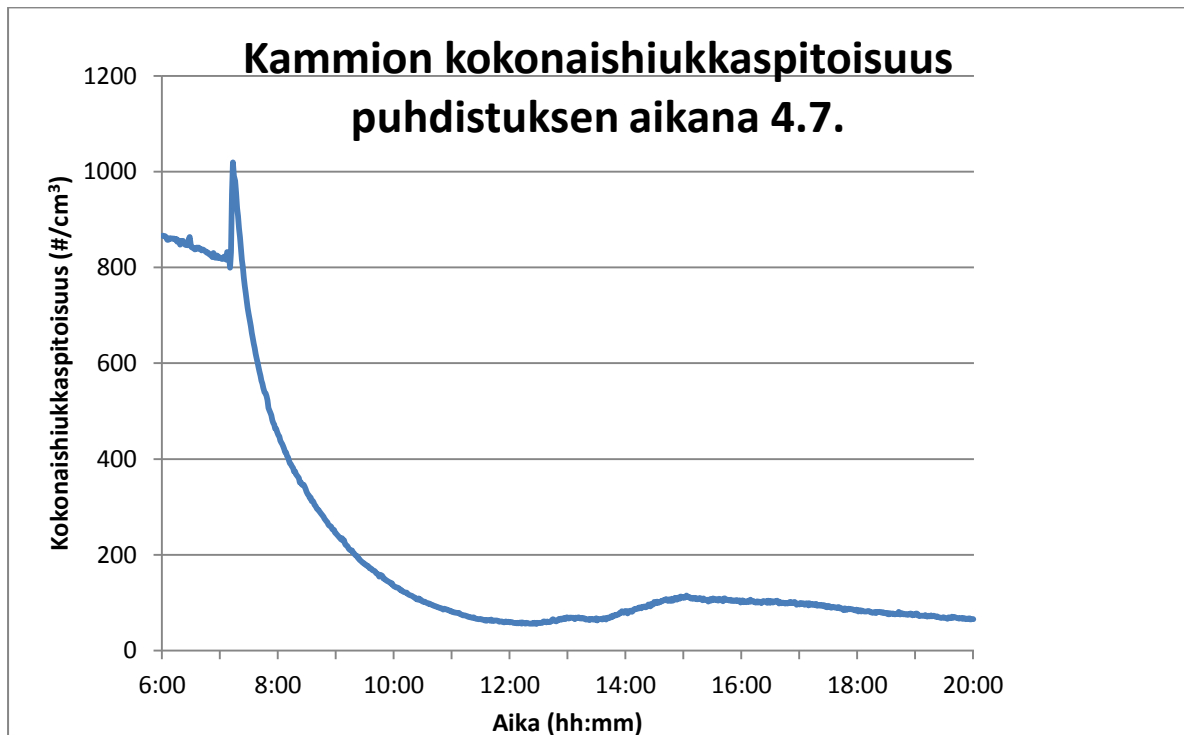
5.4. KAMMION PUHDISTAMINEN OTSONILLA, UV-VALOILLA JA LÄPIVIRTAUKSELLA

Kammion puhdistaminen otsonilla, UV-valoilla ja läpivirtauksella suoritettiin 3.-5.7. Ensimmäisenä päivänä suoritettiin pakokaasujensyöttö ja ikäännytys. Aamulla kammio täytettiin ja klo 8.25 pakokaasujen syöttö kammioon aloitettiin laimennuskertoimen ollessa noin 110. Klo 8.53 pakokaasujen syöttö lopetettiin pitoisuuden ollessa noin 4000 #/cm³. Klo 9.15 aloitettiin ikäännytysprosessi laittamalla kammioon UV-valot päälle tunnin ajaksi, jonka jälkeen hiukkasten annettiin ikääntyä kammiossa yön yli.

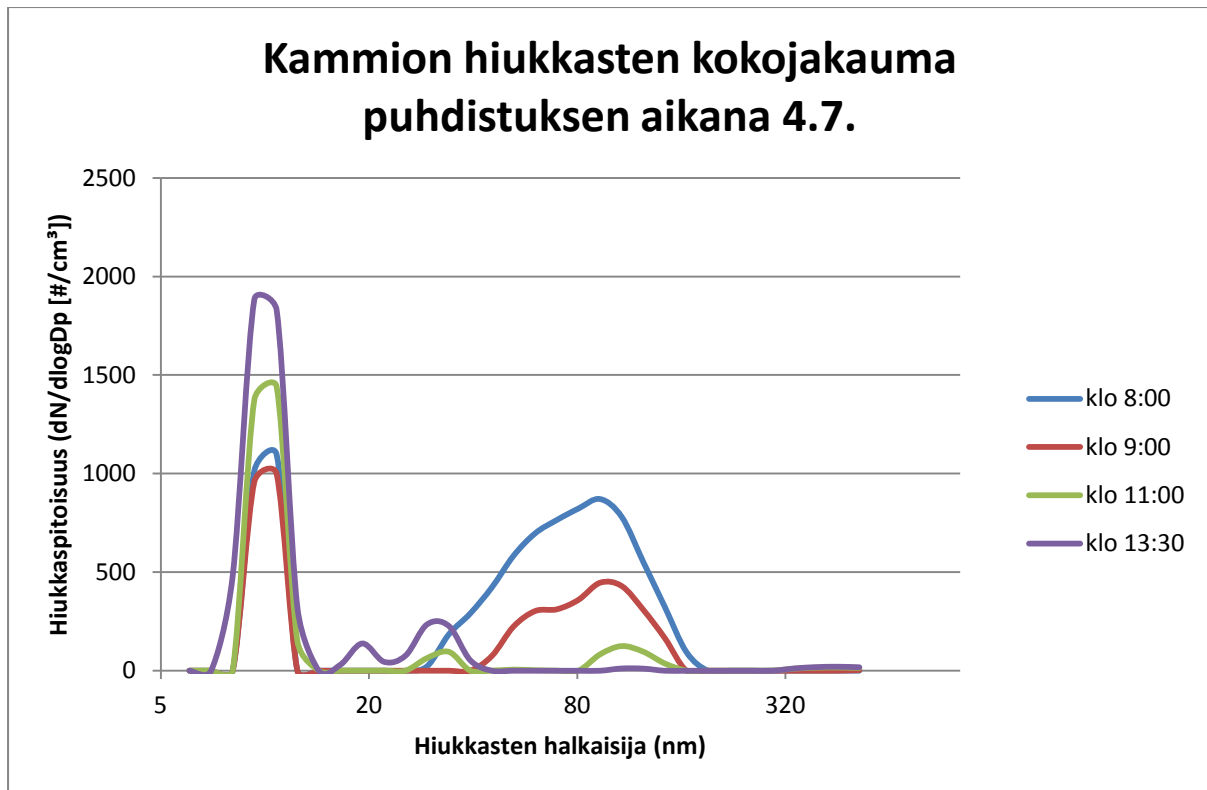
Tiistaina 4.7. suoritettiin kammion puhdistus. Klo 7.10 aloitettiin kammion täyttö ja klo 7.55 laitettiin UV-valot ja otsonigeneraattori päälle. Kammio oli klo 8.11 täysi, jonka jälkeen aloitettiin läpivirtaushuuhtelu. UV-valoja pidettiin päällä 30 minuuttia tunnin välein ja viimeisen kerran UV-valot olivat päällä klo 12.55-13.25. Otsonigeneraattori ja läpivirtaushuuhtelu olivat käynnissä yön yli. Kammion puhtauden tarkistus suoritettiin 5.7. Klo 9.01 otsonigeneraattori sammutettiin. Klo 10.38 kammio imettiin lähes tyhjäksi, jonka jälkeen se täytettiin klo 11.05-12.00. Klo 13.40 UV-valot laitettiin päälle tunniksi otsonipitoisuuden ollessa noin 140 ppb. Tämän jälkeen mittaukset lopetettiin. Kuvassa 16 on esitetty kammion kokonaishiukkaspitoisuus koko mittauksen ajalta ja kuvassa 17 on erikseen kammion kokonaishiukkaspitoisuus puhdistuspäivänä. Kuvissa 18 ja 19 on esitetty kammion hiukkasten kokojakaumat puhdistuksen ja puhtauden tarkistuksen eri vaiheissa. Kuvassa



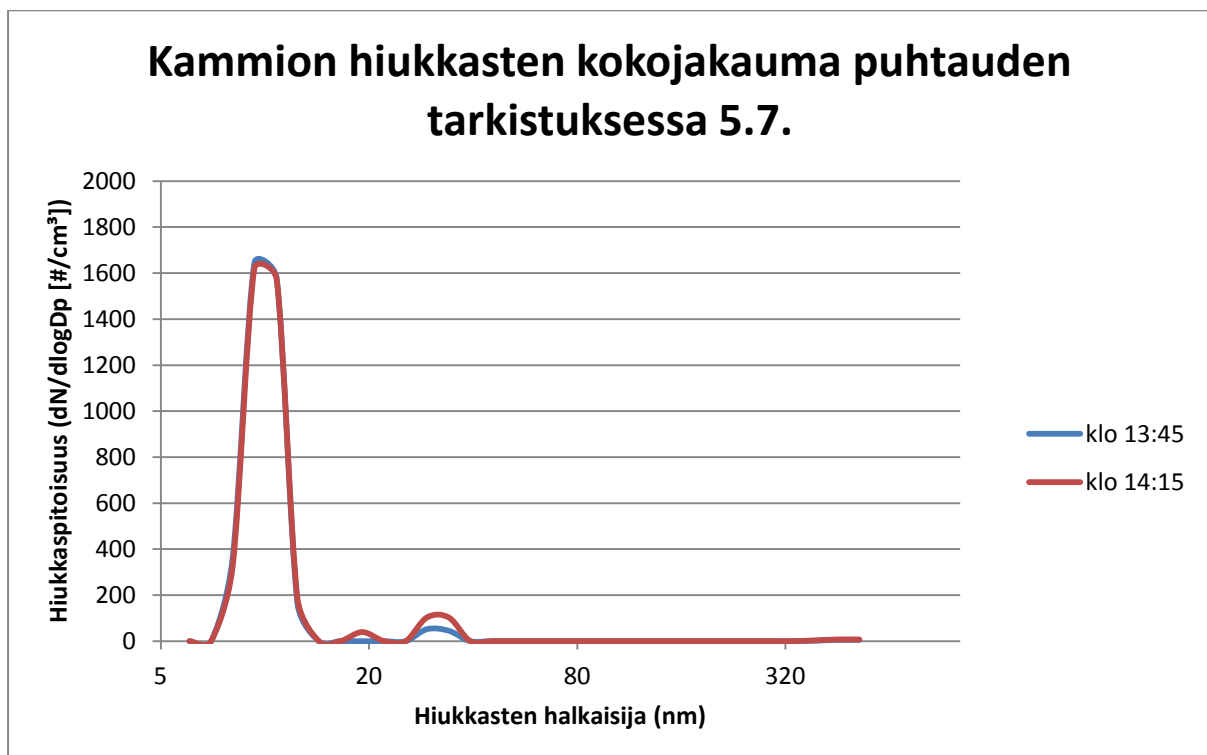
Kuva 16 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus otsonilla, UV-valoilla ja läpivirtauksella puhdistettaessa



Kuva 17 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus puhdistuspäivänä 4.7.



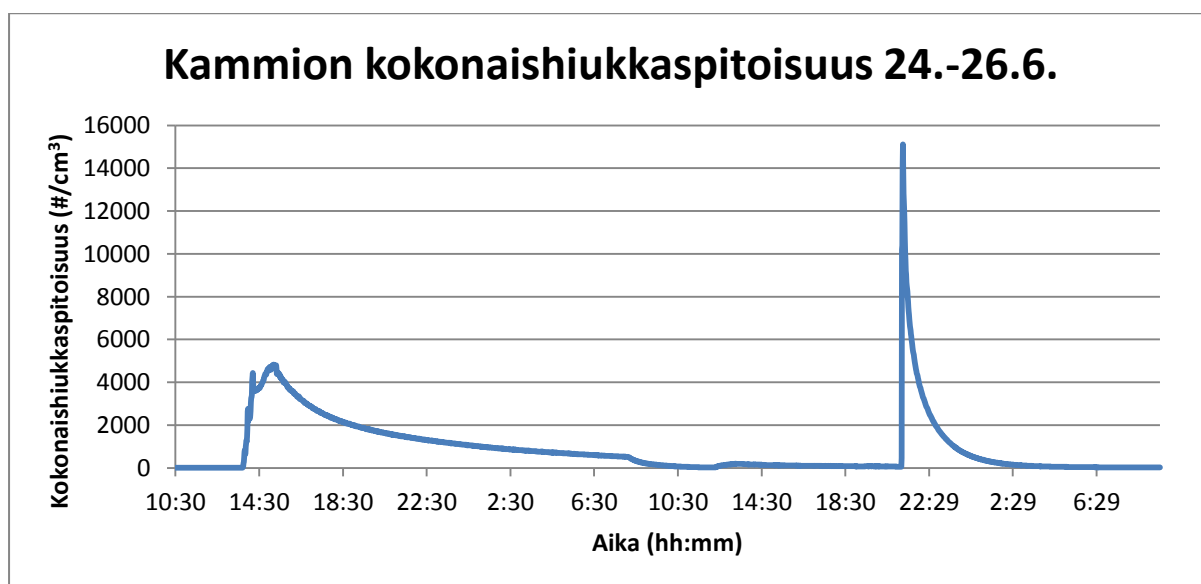
Kuva 18 Kammion hiukkaskokojakaumat puhdistuksen eri vaiheissa



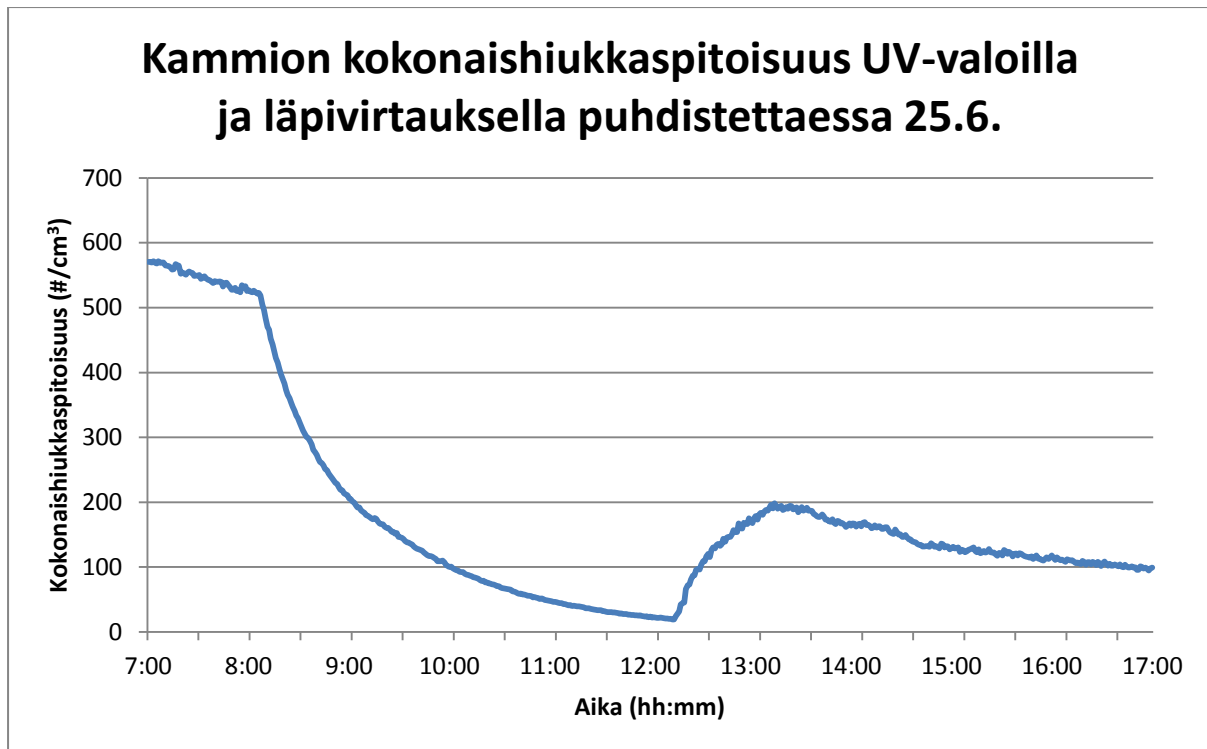
Kuva 19 Kammion hiukkaskokojakaumat puhtauden tarkistuksen eri vaiheissa

5.5. KAMMION PUHDISTAMINEN UV-VALOILLA JA LÄPIVIRTAUS-HUUHTELULLA

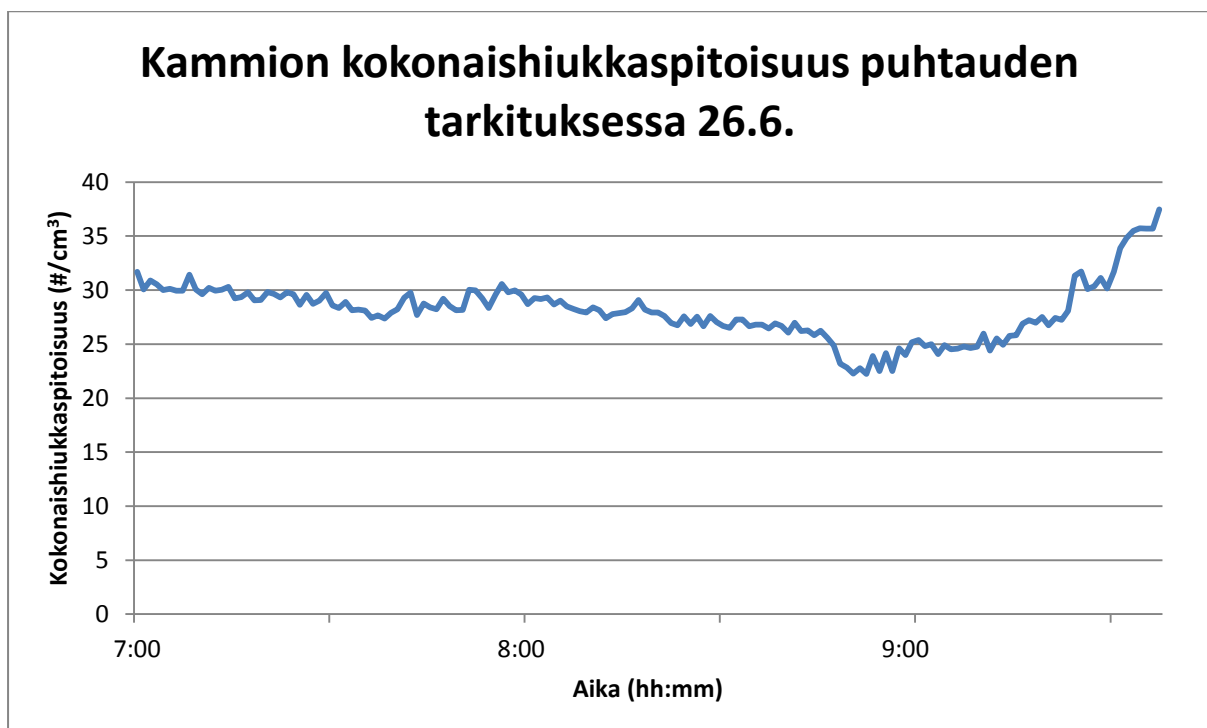
Kammion puhdistaminen UV-valoilla ja otsonilla suoritettiin 24.-28.6. Ensimmäisenä päivänä pakokaasujen syöttö ja ikäännytytys suoritettiin kuten otsonilla, UV-valoilla ja läpivirtaushuuhtelulla puhdistettaessa. Seuraavana aamuna kammio täytettiin 8.08 alkaen ja läpivirtaushuuhtelu aloitettiin kammion täytyttyä klo 9.17, jolloin laitettiin ensimmäisen kerran UV-valot päälle. UV-valot olivat päällä kuten edellisessä kokeessa 30 minuuttia tunnin välein ja viimeisen kerran UV-valot sammutettiin klo 14.47. Yön yli jätettiin läpivirtaus. Illan aikana kammion virtausta piti säätää pienemmälle klo 20.20-21.40, koska koehallin ulko-ovea pidettiin auki ja hallin ja kammion väliset paine-erot muuttuivat. Keskiviikkona 26.6. klo 7.50 läpivirtaushuuhtelu lopetettiin ja aloitettiin puhtauden tarkistus laittamalla UV-valot päälle klo 7.52. UV-valot sammutettiin klo 9.42. Tarkistus otsonin kanssa epäonnistui otsonigeneraattorissa syntyneiden hiukkasten takia. Otsonilinjan hiukkaslähte selvitettiin 27.-28.6. Kuvassa 20 on esitetty kammion kokonaishiukkaspitoisuus koko mittauksen ajalta. Kuvissa 21 ja 22 on esitetty erikseen kammionkokonaishiukkaspitoisuus puhdistuksen ja puhtauden tarkistuksen aikana. Kuvissa 23 ja 24 on esitetty hiukkaskokojakaumat kammion puhdistuksessa ja puhtauden tarkistuksessa.



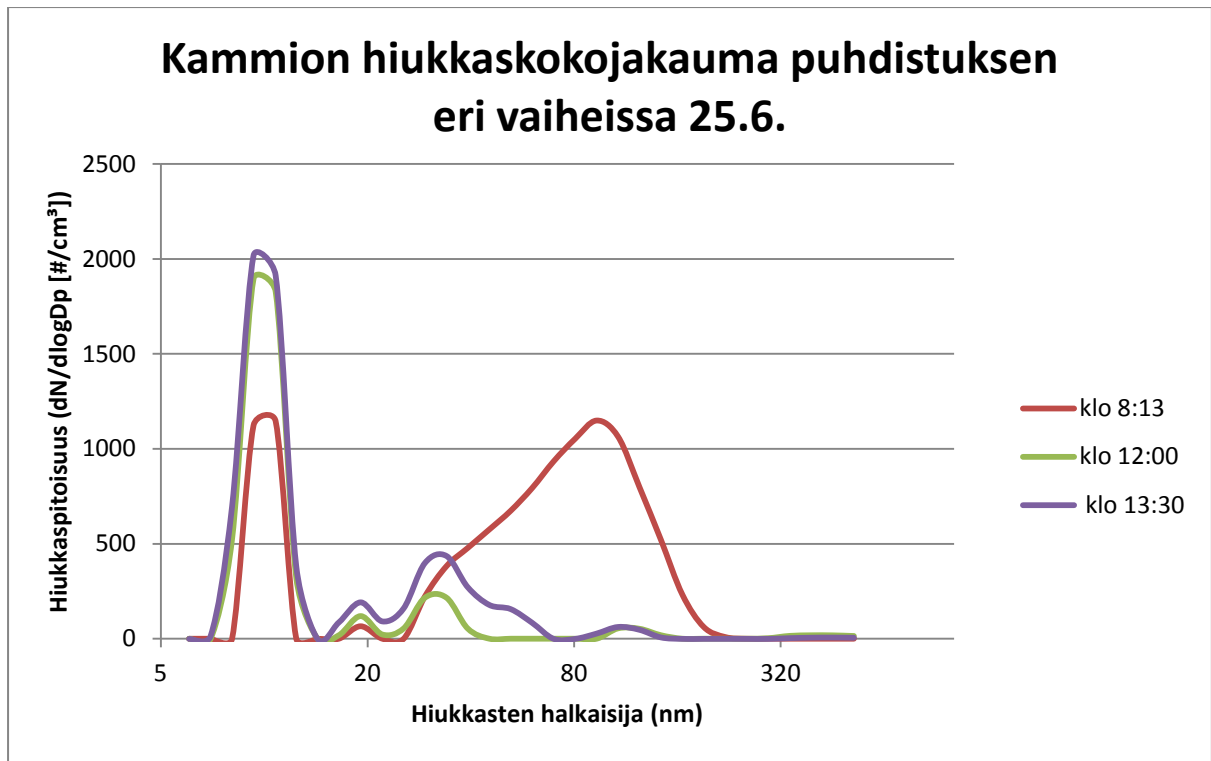
Kuva 20 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus UV-valoilla ja läpivirtaushuuhtelulla puhdistettaessa 24.-26.6.



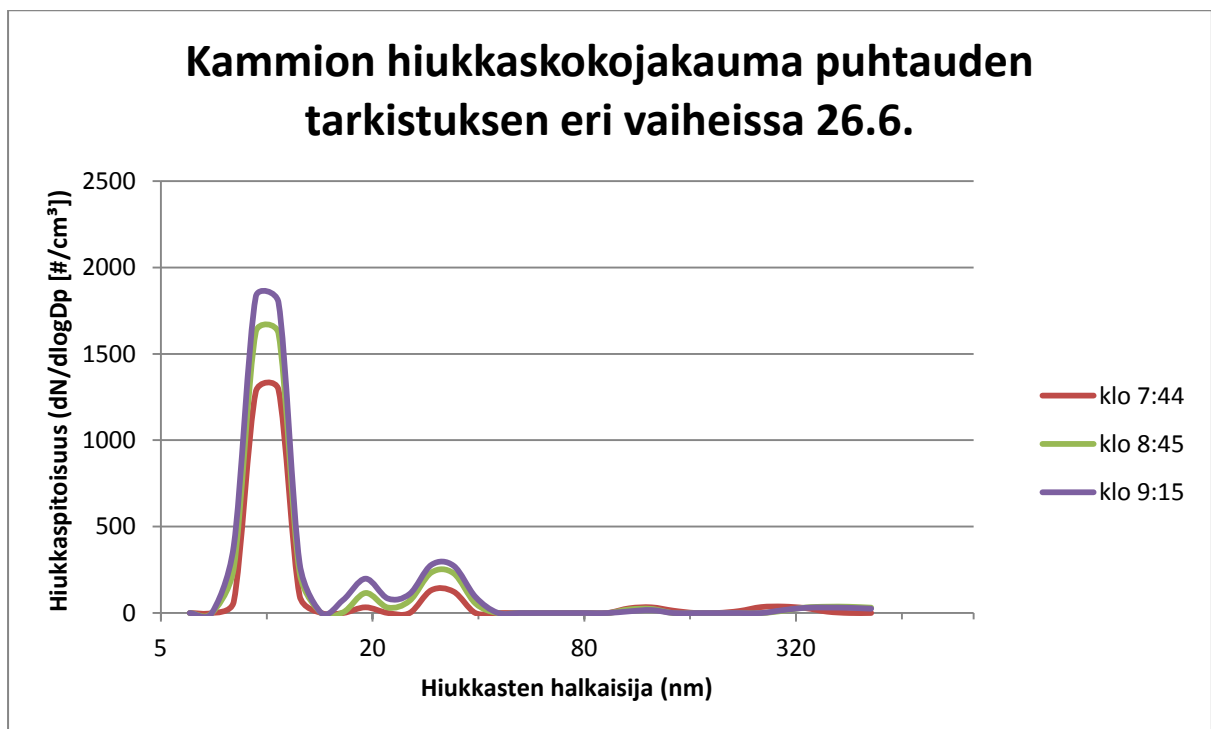
Kuva 21 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus puhdistuspäivänä 25.6.



Kuva 22 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus puhtauden tarkistuksessa 26.6.



Kuva 23 Hiukkaskokojakaumat puhdistuksen eri vaiheissa 25.6.

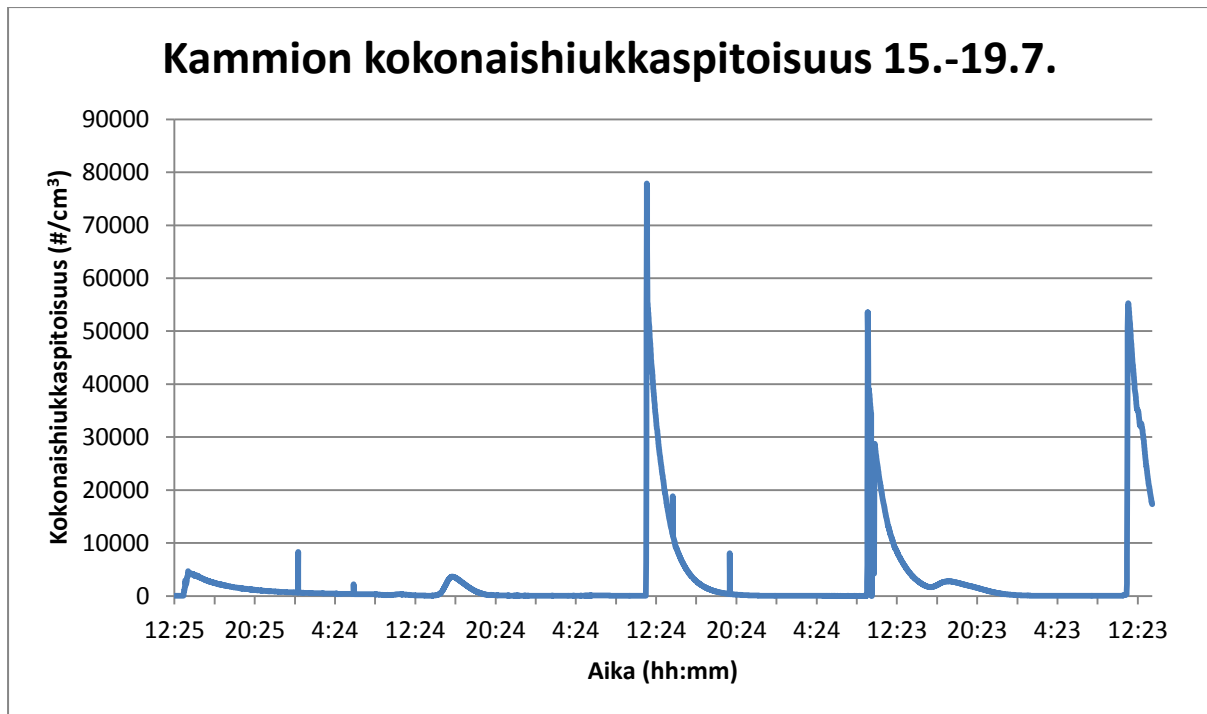


Kuva 24 Hiukkaskokojakaumat tarkistuksen aikana 26.6.

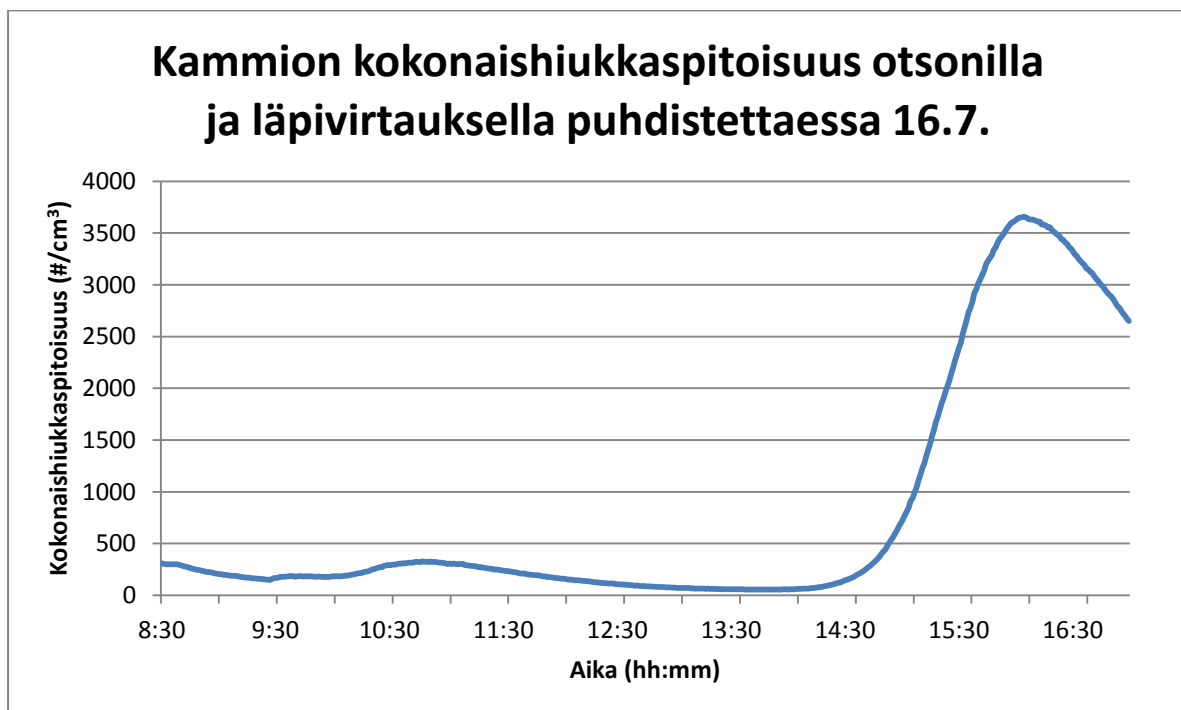
5.6. KAMMION PUHDISTAMINEN OTSONILLA JA LÄPIVIRTAUS-HUUHTELULLA

Kammion puhdistaminen otsonilla ja läpivirtauksella suoritettiin 15.-19.7. Ensimmäisenä päivänä suoritettiin pakokaasun syöttö ja ikäännytykset kuten edellisissä kokeissa. Tiistaina 16.7. suoritettiin puhdistus, joka aloitettiin täyttämällä kammio klo 8.39 alkaen. Klo 8.59 käynnistettiin otsonigeneraattori ja kammion täytyttyä klo 9.54 aloitettiin läpivirtaushuuhtelu. Klo 14.05 otsonigeneraattori sammutettiin, mutta läpivirtaus jätettiin kammioon yön yli. Keskiviikkona 17.7. aloitettiin kammion täytöllä klo 7.40. Kammio oli lähes täynnä klo 8.55. Klo 11.18 aloitettiin puhtauden tarkistus laittamalla UV-valot päälle. Puhdistusta jatkettiin hiukkasmuodostuksen takia. Klo 11.18 lähtien UV-valoja pidettiin päällä 30 minuuttia tunnin välein ja viimeisen kerran UV-valot sammutettiin klo 12.48, koska huomattiin, ettei niillä ole vaikutusta hiukkaspitoisuuteen. Läpivirtaushuuhtelu oli käynnissä klo 11.38 alkaen ja jatkui yön yli. Klo 13.06 otsonigeneraattori sammutettiin.

Torstaina 18.7. klo 8.15-9.15 kammio täytettiin ja klo 9.18 UV-valot ja otsonigeneraattori laitettiin päälle. Kammiossa havaitun hiukkasmuodostuksen johdosta klo 9.32 UV-valot ja otsonigeneraattori sammutettiin. Klo 9.50-10.09 tarkistettiin CPC 3022A:lla otsonilinjan puhtauden, jonka jälkeen mittalaite liitettiin takaisin mittamaan kammion ilmaa. Klo 11.03 alkaen jatkettiin puhdistusta ja UV-valoja pidettiin päällä 30 minuuttia tunnin välein ja aloitettiin läpivirtaushuuhtelu. Viimeisen kerran UV-valot sammutettiin klo 14.33. Otsonigeneraattori oli päällä klo 11:33 alkaen ja lopetettiin klo 14.25. Kammioon jätettiin yöksi läpivirtaushuuhtelu. Perjantaina 19.7. klo 8.12 aloitettiin kammion täyttö. Kammion täytyttyä klo 9.05 aloitettiin puhtauden tarkistus klo 9.11 laittamalla UV-valot päälle tunniksi. Klo 11.12 laitettiin otsonigeneraattori päälle. Klo 12.20 aloitettiin läpivirtaushuuhtelu ja klo 12.50 puhdasilmakoneen metaanireaktorit käynnistettiin. Klo 13.50 lopetettiin mittausta. Kuvassa 25 on kammion kokonaishiukkaspitoisuus koko mittauksen ajalta ja kuvissa 26 ja 27 on tarkemmin ensimmäisen puhdistuspäivän ja puhtauden tarkistuksen kokonaishiukkaspitoisuudet. Kuvissa 28, 29 ja 30 on ensimmäisen ja toisen puhdistuspäivän sekä puhtauden tarkistuksen hiukkaskokojakaumat.



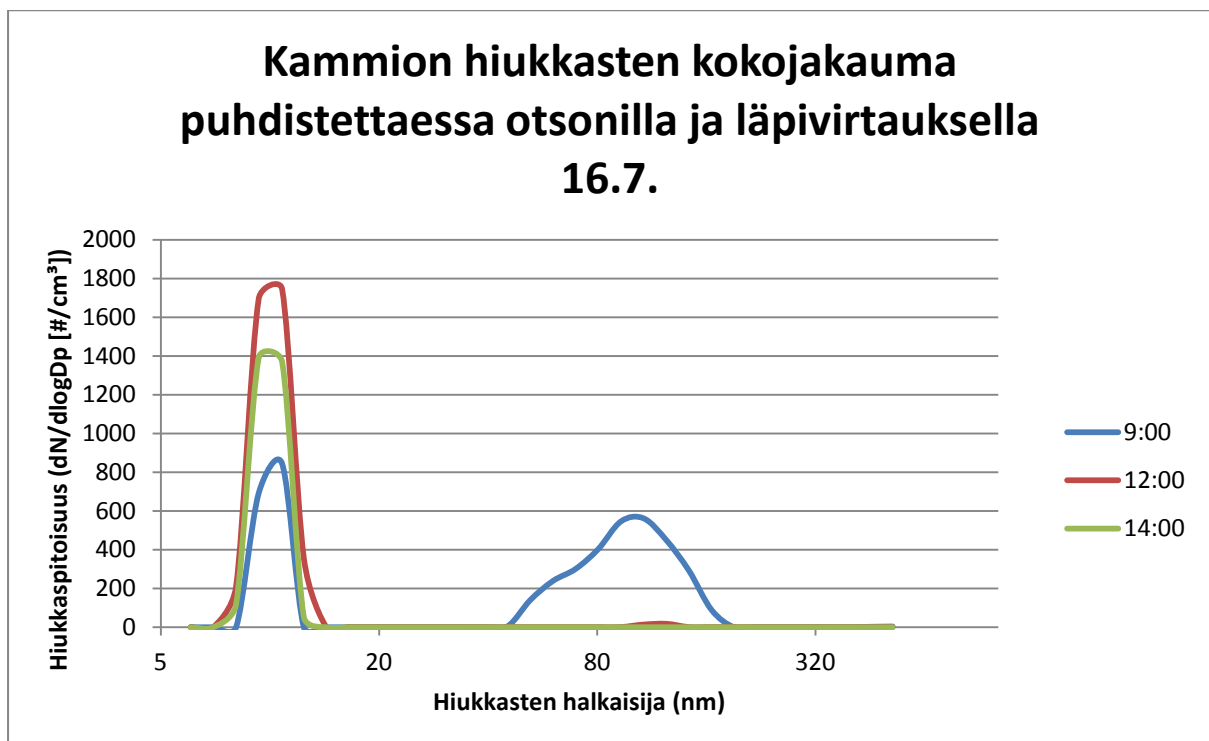
Kuva 25 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus otsonilla ja läpivirtauksella puhdistettaessa 15.-19.7.



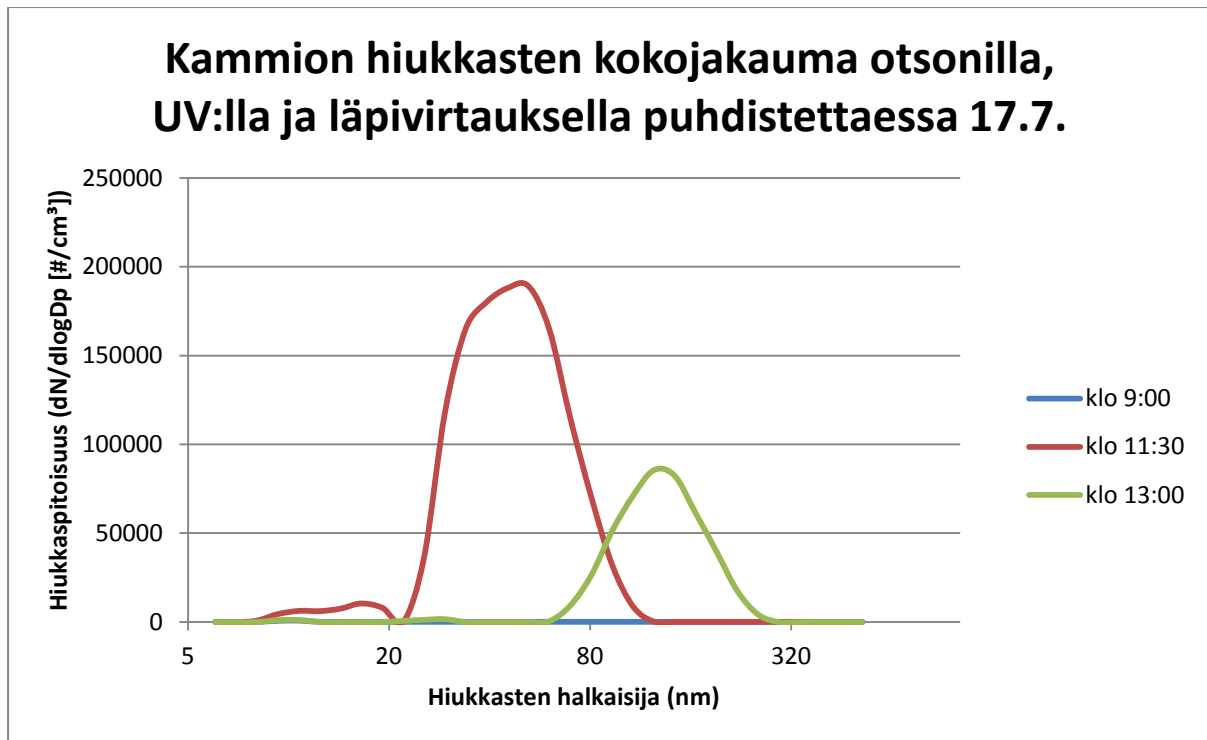
Kuva 26 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus 16.7.



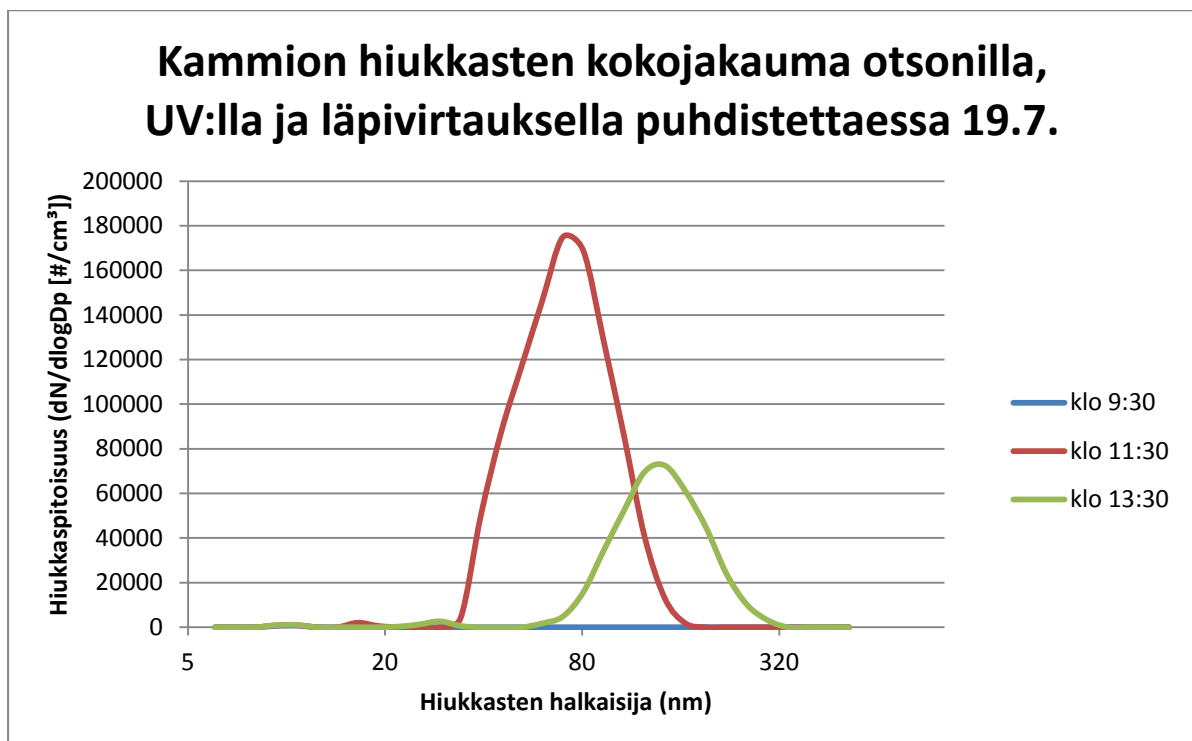
Kuva 27 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus 19.7.



Kuva 28 Hiukkaskokojakaumat puhdistuksen eri aikoina 16.7.



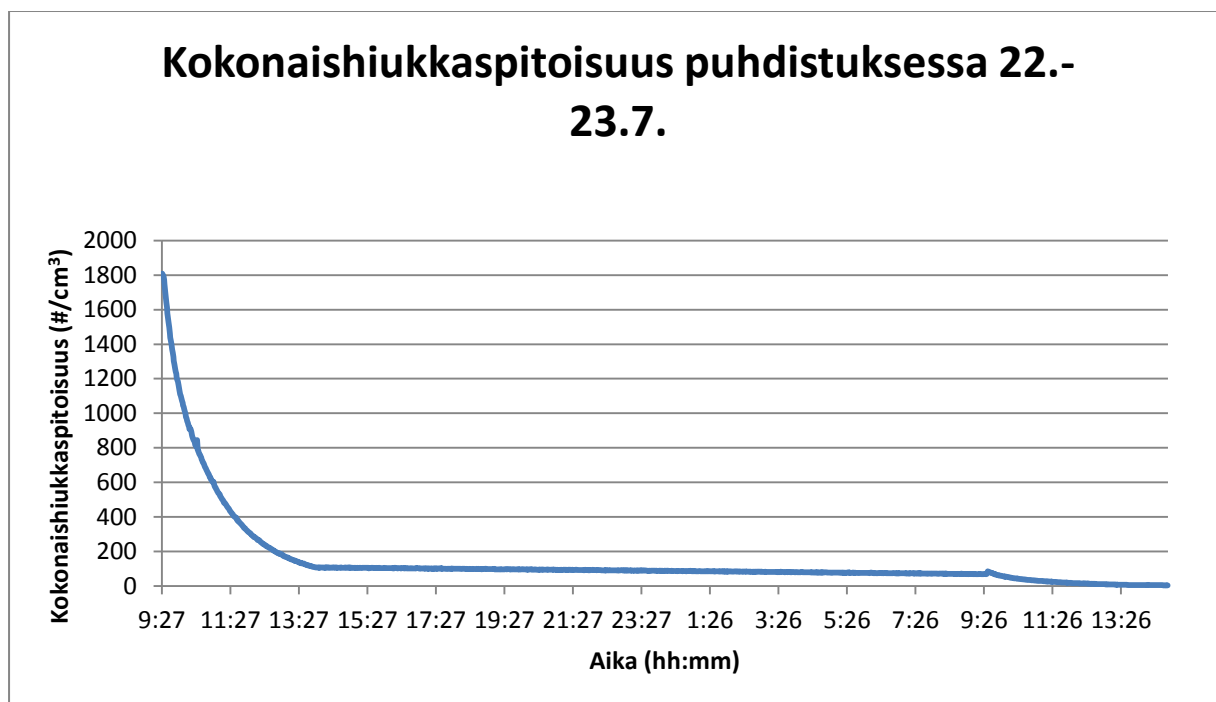
Kuva 29 Hiukkaskokojakaumat puhdistuksen eri vaiheissa 17.7.



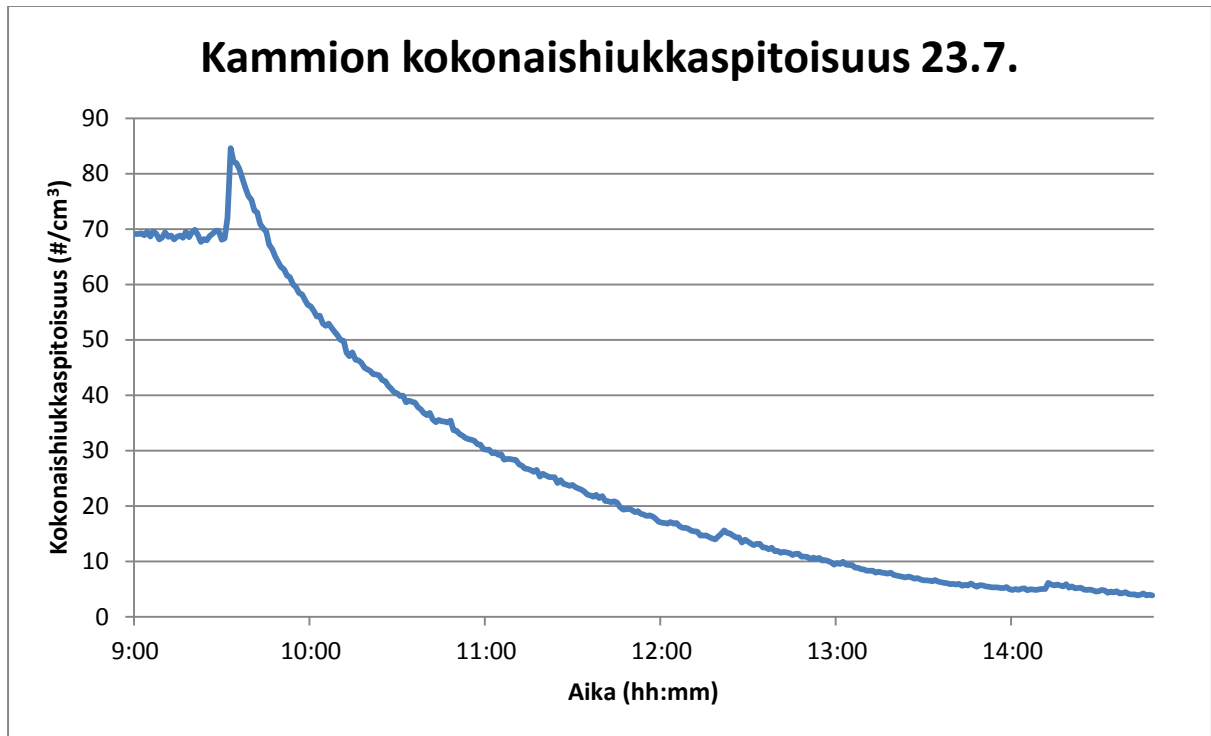
Kuva 30 Hiukkaskokojakaumat puhdistuksen eri vaiheissa 19.7.

5.7. LOPPUPUHDISTUS

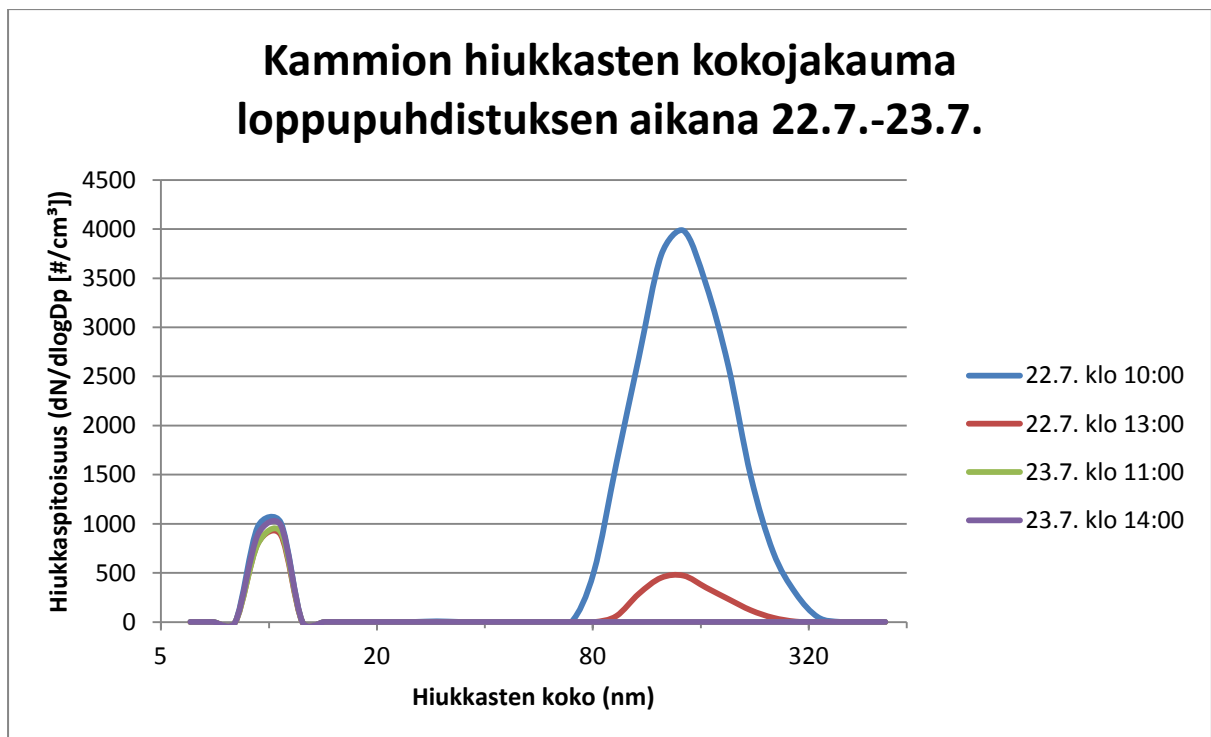
Loppupuhdistuksessa kammio puhdistettiin seuraavia kokeita varten. Loppupuhdistuksessa käytettiin puhdasilmakoneen metaanireaktoreita. Kammion täyttö alkoi klo 9.27 ja oli lähes täynnä klo 10.35, jolloin laitettiin läpivirtaushuuhtelu käyntiin. Klo 13.32 laitettiin UV-valot ja otsonigeneraattori päälle. Klo 14.00 todettiin, ettei hiukkasmuodostusta ole, joten otsonigeneraattori ja UV-valot sammutettiin. Klo 13.57 lopetettiin myös läpivirtaushuuhtelu. Tiistaina 23.7. klo 9.23 kammion täyttö aloitettiin ja klo 10.26 aloitettiin läpivirtaushuuhtelu. Koska hiukkasmuodostusta edellispäivänä ei ollut UV-valojen ja otsonin vaikutuksesta, käytettiin vain läpivirtaushuuhtelua puhdistukseen. Lopuksi kammiota imettiin tyhjemmäksi ja täytettiin kolme kertaa. Klo 12.17 aloitettiin ensimmäisen kerran kammio tyhjennys ja klo 12.25 aloitettiin kammion täyttö. Kammion täytyttyä klo 12.56 aloitettiin taas tyhjennys. Klo 13.04 kammio oli tyhjä ja aloitettiin täyttö. Kammio oli täysi klo 14.04, jolloin aloitettiin viimeinen tyhjennys. Kammion oli tyhjä klo 14.11, jolloin aloitettiin taas täyttö. Klo 14.47 kammio oli täysi ja mittaukset lopetettiin. Kuvassa 31 on kammion kokonaishiukkaspitoisuus koko puhdistuksen ajalta. Kuvassa 32 on tarkemmin kammion kokonaishiukkaspitoisuus viimeisenä puhdistuspäivänä ja kuvassa 33 on hiukkaskokojakaumat loppupuhdistuksen eri vaiheissa.



Kuva 31 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus loppupuhdistuksessa 22.-23.7.



Kuva 32 Kammion kokonaishiukkaspitoisuus 23.7.



Kuva 33 Hiukkaskokojakaumat loppupuhdistuksen aikana

6. TULOSTEN TARKASTELU

Molemmat kammion testimittaukset, että sen epäpuhtaudet saadaan kammion seinämiltä irtomaan UV-valon avulla noin 15 minuutin paiston jälkeen. Tämän jälkeen hiukkasia muodostuu hyvin nopeasti kammioon. Hiukkasten irtoamisen jälkeen hiukkaset alkavat taas koaguloitua muodostaen hiljalleen isompia hiukkasia (kuvat 10 ja 12). Kammion testauksessa ongelmia aiheutti mittausten katkeaminen ja CPC 3025A:n maksimihiukkaspitoisuus, kuten voidaan havaita kuvissa 9 ja 11. Otsonigeneraattorin testauksessa kammion otsonipitoisuus nousi lineaarisesti, mutta varsinaisissa puhdistusprosessien mittauksissa kammion maksimiotsonipitoisuus oli noin 2100 ppb ja pitoisuuden nousu hieman hitaampaa kuvasta 13 poiketen, sillä kammion läpivirtausta tehostettiin mittauksiin. Pakokaasujen syöttöjen perusteella lähtökohdat puhdistuksille olivat hyvin samanlaiset (kuva 14). Jokaisessa pakokaasujen syötössä hiukkaskokojakauma oli kuvan 15 mukainen.

Pakokaasujen syötön jälkeen kammion kokonaishiukkaspitoisuus alkaa laskea välittömästi hiukkasten deposoitumisen ja koagulaation myötä, kuten kuvista 16, 20 ja 25. Ikäännyttämisen aikana ei ollut täysin tiivis vaan kammiossa oli vuotoja, joten osa hiukkasista on voinut poistua kammiosta vuotojen kautta, mikä lisää kammion hiukkaspitoisuuden laskua. Kun kammioon aloitettiin puhtaan ilmansyöttö, kammion hiukkaspitoisuus nousi äkillisesti hieman, mikä johtuu laskeutuneista ja deposoituneista hiukkasista, jotka ilmavirran myötä irtoavat kammion pohjalta tai seinämiltä.

Oletetulla nopeimmalla puhdistuskeinolla, eli UV-valoilla, otsonilla ja läpivirtaushuuhtelulla puhdistamalla, kammio saatiin kohtuullisen puhtaaksi yhden päivän puhdistuksella ja läpivirtaushuuhtelulla yön yli. Puhtauden tarkistuksessa kammion kokonaishiukkaspitoisuus oli 10-25 #/cm³ (kuva 16). Kammion hiukkaskokojakaumat puhdistuksen aikana 4.7. (kuva 18) osoittavat, kuinka puhdistuksen aikana isoimpien hiukkasten (40-160 nm) osuus pienenee kokonaishiukkaspitoisuudesta ja pienten hiukkasten osuus kasvaa. Pienten hiukkasten osuus kasvaa deposoituneiden hiukkasten irtoamisen ja isompien hajoamisen myötä. Puhtauden tarkistuksessa kammiossa oli suurimmaksi osaksi 6-15 nm hiukkasia. Tässä on huomioitava FMPS 3091 A:n mittausvirhe, joka korostaa 7,5-15 nm hiukkasten osuutta, joten mittalaitetta

käytettiin vain hiukkaskokojakauman, ei kokonaishiukkas-pitoisuuden, mittaamiseen. Näin ollen kammio oli todellisuudessa puhtaampi kuin kuva 19 antaa ymmärtää.

Kammiota UV-valoilla ja läpivirtauksella puhdistettaessa aluksi kammion hiukkaspitoisuus lähti laskuun, kuten UV-valoilla, otsonilla ja läpivirtauksella puhdistettaessa, mutta kun valot laitettiin päälle neljännen kerran klo 12.17, kokonaishiukkas-pitoisuus lähti nousuun. Kaiken kaikkiaan hiukkaspitoisuus nousi tunnin aikana 30 hiukkasesta noin 200 hiukkaseen kuutiosenttimetrissä eli lähes kymmenkertaiseksi (kuva 21). Kammion pysyi kyseisenä aikana ylipaineisena, joten ulkopuolelta kammioon ei ole päässyt hiukkasia kuin puhdasilman tulolinjasta. Hiukkaset ovat epätodennäköisesti peräisin kammion seinämiltä, sillä ne olisivat irronneet aikaisemmin UV-valojen päällä ollessa. Hiukkaskokojakaumat (kuva 23) osoittaa, että puhdistuksen alussa 50-160 nm hiukkasten osuus kokonaishiukkas-pitoisuudesta laskee, mutta klo 13.30 kaikkien hiukkaskokojen määrä oli kasvanut saman verran. Lisäksi 25.6. illalla koehallin ulko-ovien aukaisun johdosta paine-erot hallin ja kammion välillä muuttuivat, joten kammion paine nousi. Kammiota jouduttiin tyhjentämään, jonka yhteydessä kammion kokonaishiukkas-pitoisuus nousi huimasti klo 21.00 (kuva 20). Kammioon on voinut päästä koehallin epäpuhtauksia, jos kammioon on muodostunut alipaine tyhjentämisen aikana. Kammion paineolosuhteita ei tiedetä tiedonkeruujärjestelmän keskeytymisen vuoksi. Hiukkaset hävisivät nopeasti kammioista ja aamulla niitä ei enää havaittu. Puhtauden tarkistuksessa käytettiin aluksi vain UV-valoja, jolloin havaittiin lopussa jo vähäistä hiukkasmuodostusta (kuva 22). Tarkistuksen lopussa kammioon tuotettiin otsonia, mutta otsonigeneraattorista irtoavat hiukkaset vääristivät tuloksia. Koetta ei kuitenkaan toistettu, sillä katsottiin, että UV-valoilla paiston aikana havaittiin jo hiukkasmuodostusta, joten voitiin olettaa, että kammio ei ollut puhdas. Kuvassa 26 havaitaan, että tarkistuksen aikana kaiken kokoisten hiukkasten pitoisuus kasvoi UV-valojen päällä ollessa.

Kammiota puhdistettaessa otsonilla ja läpivirtaushuuhtelulla 15.-19.7. mittauksia sekoitti terpeenit, jotka olivat peräisin puhdasilmalinjan kompressorin huoneeseen tuoduista tuoreista havupuista. Puhdasilmakoneen metaanireaktorit eivät olleet päällä, joten terpeenit pääsivät kaasumaisia yhdisteinä kammioon, jossa otsonin kanssa muodostavat pienhiukkasia (Weschler ym., 1999). Terpeenien vaikutuksesta ensimmäisenä puhdistuspäivänä 16.7. kokonaishiukkas-pitoisuus kammiossa alkoi nousta klo 14.00 jälkeen. On kuitenkin epäselvää,

minkä takia hiukkasia alkoi muodostua vasta viisi tuntia otsonigeneraattorin käynnistämisen jälkeen, jolloin se ei enää ollut päällä (kuva 26). Kuvasta 28 havaitaan, että puhdistuksen aina isommat (40-160 nm) hiukkaset häviävät puhdistuksen aikana, mutta 5-20 nm hiukkasten pitoisuus kasvaa, joten terpeenit-otsoni-reaktiot muodostavat hyvin pieniä hiukkasia. 17.7., 18.7. ja 19.7 otsonigeneraattori ja UV-valot laitettiin päälle yhtä aikaa, jolloin hiukkasmuodostus näkyy äkillisenä hiukkaspitoisuuden nousuna (kuva 25). Kuvista 29 ja 30 havaitaan, että hiukkasten muodostuttua ne koaguloituvat nopeasti, jolloin hiukkasten koko kasvaa ja pitoisuus laskee.

Loppupuhdistuksessa 22.-23.7. nähdään, että puhdasilmakoneen metaanireaktorit poistivat ilmasta terpeenit, sillä hiukkasmuodostusta ei enää ollut. 22.7. kammion hiukkaspitoisuus laski nopeasti kammion täyttämisen ja läpivirtaushuuhtelun avulla. Kun läpivirtaushuuhtelu lopetettiin ja UV-valot ja otsonigeneraattori laitettiin päälle, hiukkasmuodostusta ei havaittu (kuva 31). Kuvasta 32 havaitaan, että kammion tyhjentämisellä ja täyttämällä ei ole nopeuttavaa vaikutusta sen puhdistumiseen läpivirtaushuuhteluun verraten. Lisäksi mittauksissa havaittiin, että hiukkasmuodostuksen loputtua UV-valoilla ja otsonilla ei ole merkittävää vaikutusta kammion puhdistumiseen, esimerkiksi kuva 32. Kuvasta 33 havaitaan, että puhdistusta aloittaessa hiukkaset ovat hieman suurempia kuin aikaisemmin. Aikaisemmissa mittauksissa isommat hiukkaset olivat halkaisijaltaan 40-160 nm, mutta loppupuhdistuksessa isommat hiukkaset olivat 80-320 nm halkaisijaltaan.

Kaiken kaikkiaan työn mittaukset onnistuivat täysin otsonilla, UV-valoilla ja läpivirtauksella puhdistettaessa. Kahdessa muussa mittauksessa ongelmia aiheuttivat ulkopuoliset hiukkaslähteet. UV-valoilla ja läpivirtauksella puhdistaminen onnistui ja pitoisuuden tarkistus pystyttiin tekemään UV-valojen avulla, jolloin jo havaittiin hiukkasmuodostusta, joten epäonnistunut puhtauden tarkistaminen otsonin avulla ei vaikuttanut lopputulokseen. Tuloksissa virhettä aiheutti FMPS 3091 A:n laitevirhe, joka vääristi hiukkaskokojakaumia, mutta ei merkittävästi.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tulosten perusteella oletettu nopein puhdistuskeino osoittautui parhaimmaksi, mutta hiukkaspitoisuutta tarkastellessa ero ei ollut niin merkittävä kuin odotettiin. Tavoitteena oli mahdollisimman tehokkaan puhdistuskeinon kehittäminen. Tavoitteen täyttämiseksi pitäisi vielä tehdä mittauksia, jossa tutkittaisiin vielä otsonipitoisuuden ja UV-valojen vaikutusta tarkemmin. Lisäksi UV-valoilla ja läpivirtauksella sekä otsonilla ja läpivirtauksella puhdistaminen tulisi uusiksi, jotta saadut tulokset olisivat selkeämmät puhdistusprosessien osalta. Yllätyksenä oli kuitenkin, että hiukkasmuodostuksen jälkeisellä kammion tyhjentämisellä ja täyttämällä ei ollut nopeuttavaa vaikutusta puhdistusprosessiin läpivirtaushuuhteluun verraten. UV-valoilla ja läpivirtaushuuhtelulla puhdistamalla kammioon jäi vielä epäpuhtauksia, mutta hiukkasmuodostus oli hyvin vähäistä. Kuitenkin mittauksista jäi epäselväksi, olisiko otsoni lisännyt hiukkasmuodostusta. On muistettava, että koskaan kammioita ei saada täysin puhtaaksi vaan sinne jää vähäisiä määriä hiukkasia, suurimmilta osin passivoituja hiukkasia. Näin ollen ajan myötä kammio kontaminoituu ja kammio täytyy uusiksi. Kuinka usein kammio pitäisi vaihtaa, sitä ei vielä voida arvioida.

Lisäksi tulevaisuissa mittauksissa läpivirtauksen säätämistä pitäisi parantaa, jotta se olisi helpompaa. Käsin säädettävän venttiilin avulla imuvirtaus oli hankala säätää sopivaksi. Esimerkiksi paineanturien avulla kammion paine voitaisiin pitää tiettyjen rajojen välissä, jolloin hallin paineolosuhteiden muutos ei vaikuttaisi kammioon. Toinen kehittämisen kohde on laboratorion uusi tiedonkeruu järjestelmä. Järjestelmän tiedostovirhe aiheutti mittauksien keskeytymisen satunnaisesti, joten kaikkia kammion olosuhteita ei tiedetty koko mittauksen ajalta. Lisäksi puhdasilmalinjan kompressori pitäisi sijoittaa sellaiseen tilaan, jossa ei olisi ylimääräisiä epäpuhtauksien lähteitä, jotta terpeenien aiheuttaman ongelman kaltaista tilannetta ei tapahtuisi.

8. Lähdeluettelo

AA (Automobile Association Developments Limited 2013), 2013. Diesel Particle Filter http://www.theaa.com/motoring_advice/fuels-and-environment/diesel-particulate-filters.html Luettu 4.9.2013

ACEA (The European Automobile Manufacturers' Association).2011. Economic Report - Full Year 2010 http://www.acea.be/images/uploads/files/20110927_ER_1105_2011_I_Q4.pdf. Luettu 4.4.2013

Ban-Weiss George A., Lunden Melissa M., Kirchstetter Thomas W., Harley Robert A., 2010. Size-resolved particle number and volume emission factors for on-road gasoline and diesel motor vehicles. Elsevier Journal of Aerosol Science, Vol. 41, Asia 1, sivut 5-12

Chiroco Roberto, 2010. Primary Emission and Secindary Formation of organic Aerosol from Vehicles. Università degli studi di Roma “La Sapienza”, Italia

DuPont, 2013. DuPont PFA – Fluoloplastic Film http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/DuPont_Teflon_PFA_Film_Properties_Bulletin_K26944.pdf Luettu 9.5.2013

DuPont, 2011. DuPont FEP – Fluorocarbon Film http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/DuPont_Teflon_FEP_Film_Properties_Bulletin_K26941.pdf Luettu 9.5.2013

H.E.I.(Health Effect Institute): Research directions to improve estimates of human exposure and risk from diesel exhaust, Health Effects Institute, Special report, 2002.

H.E.I.(Health Effect Institute): Traffic-related air pollution: A critical review of the literature on emissions, exposure, and health effects, Health Effects Institute, Special Report 17, 2010.

Kagawa Jun, 2002. Health effects of diesel exhaust emissions - a mixture of air pollutants of worldwide concern, Elsevier, Toxicology 181-182, sivut 349-353

McNesby, J. R., and Okabe, H., 1964. : Advances in Photochemistry, (Noyes, W. A. Jr., Hammond, G. S., and Pitts, J. N., eds.),Oxygen and Ozone Interscience Publishers, New York Vol.3, sivut 166-174

Patern Marie-Élis, Rousseau Marie-Claude, Boffetta Paolo, Cohen Aaron, Siemiatycki Jack, 2006. Exposure to Diesel and Gasoline Engine Emissions nad the Risk of Lung Cancer. American Journal of Epidemiology Vol. 265, Nro 1

Salonen Raimo O., Pennanen Arto, 2006 Pienhiukkasten vaikutus terveyteen – Tuloksia ja päätelmiä teknologiaohjelmasta FINE Pienhiukkaset – Teknologia, ympäristö ja terveys. TEKES

Sehlstedt Maria, Forsberg Bertil, Westerholm Roger, Boman Christoffer, Sandström Thomas. (2007). The Role of Particle Size and Chemical Composition for Health Risks of Exposure to Traffic Related Aerosols – A Review of the Current Literature. http://www20.vv.se/fud-resultat/Publikationer_000301_000400/Publikation_000310/EMFO%20litteraturstudie%20Trafikrelaterade%20partiklar%20och%20h%C3%A4lsoeffekter%20%20Final%20report%2071212.pdf Luettu 14.3.2013

Thermo Fisher Scientific Inc., 2011. Model 49i – Instruction Manual

Thermo Fisher Scientific Inc., 2006. Model 42i Trace Level – Instruction Manual

TSI Incorporated, 2004. Model 3091 Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer http://www.tsi.com/uploadedFiles/Product_Information/Literature/Spec_Sheets/3091FMPS.pdf Luettu 4.3.2013

TSI Incorporated, 2002. Model 3025A Ultrafine Condensation Particle Counter, Instruction Manual

Vig John R., 1992. Ultraviolet-Ozone Cleaning of Semiconductor Surfaces, Army Research Laboratory, Research and Development Technical Report, Electronics and Power Sources Directorate, Fort Monmouth, NJ 07703-5601, USA

Weschler Charles J., Shields Helen C. 1999. Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. Atmospheric Environment Vol. 33, Asia 15, sivut 2301-2312

Zielinska Barbara, Samy Shar, McDonald Jakob D., Seagrave JeanClare, 2010. H.E.I. (Health Effect Institute): Atmospheric Transformation of Diesel Emissions. Raportti numero 147

Yang Juan, Stewart Mark, Maupin Gary, Herling Darrell, Zelenyuk Alla, 2009. Single wall diesel particulate filter (DPF) filtration efficiency studies using laboratory generated particles. Elsevier, Chemical Engineering Science vol. 64, sivut 1625-1634

9. LIITTEET

LIITE 1 Mittauspöytäkirja

MITTAUSTEN AIKATAULU

24.-26.6. UV-läpivirtaus

24.6.

- 9:16 kammion täytön aloitus
- 13:08 kammio lisää ilmaa
- 13:43 pakokaasua kammioon
- 14:11 pakokaasun syöttö seis
- 14:16 UV:t päälle tunniksi

25.6.

- 8:08 kammion täytön aloitus
- 9:17 läpivirtaus käyntiin ja UV:t päälle 30 minuutiksi tunnin välein
- 14:47 UV:t viimeisen kerran pois päältä
- yöksi läpivirtaus
- 20:20-21:40 virtauksien säätöä (kammiossa piikki hiukkasia)

26.6.

- 7:50 läpivirtaus seis
- 7:52 UV:t päälle
- 9:42 UV:t pois päältä

3.-5.7. Otsoni-UV-läpivirtaus

3.7.

- 7:45 kammion täyttö
- 8:25 kammioon pakokaasua
- 8:53 pakokaasun syöttö seis
- 9:15 UV:t päälle tunniksi

4.7.

- 7:10 kammion täyttö
- 7:55 UV:t ja otsonintuotto päälle, UV:t tästä lähtien 30 minuutiksi päälle tunnin välein
- 8:11 lävirtaus kammioon
- 13:25 UV:t viimeisen kerran pois päältä
- yöksi otsoni ja läpivirtaus

5.7.

- 9:01 otsonin tuotto pois
- 13:40 UV:t tunniksi päälle

15.-19.7. Otsoni-läpivirtaus**15.7.**

- 9:45 kammion täyttö
- 12:12 kammioon lisää ilmaa
- 13:13 kammioon pakokaasua
- 13:46 pakokaasun syöttö pois
- 13:51 UV:t päälle tunniksi

16.7.

- 8:39 kammion täyttö
- 8:59 otsonin tuotto
- 9:54 otsonin tuotto käyntiin
- 14:05 otsonin tuotto pois

17.7.

- 7:40 kammion täyttö
- 11:18 UV:t päälle 30 minuutiksi, otsonipitoisuus 200 ppb
 - pitoisuus nousuun, puhdistus otsonilla ja UV-valoilla

-12:18 UV:t päälle 30 min

-13:06 otsonin tuotto pois

18.7.

-8:15 kammion täyttö

-9:18 UV:t ja otsonin tuotto päälle

-9:32 UV:t ja otsonin tuotto pois

-9:50-10:09 tarkistetaan otsonin tuottolinjan hiukkaspitoisuus, ei hiukkasia

-11:03 alkaen UV:t päällä 30 min tunnin välein

-14:33 UV:t viimeisen kerran pois päältä ja otsonin tuotto pois päältä

19.7.

- 8:12 kammion täyttö

-9:11 UV:t päälle tunniksi

-11:08 kammion täyttö

-11:12 otsonin tuotto käyntiin

-12:45 metaanireaktorit käyntiin puhdasilmakoneeseen

-13:50 mittausten lopetus

22.-23.7. loppupuhdistus

22.7.

-9:31 kammion täyttö, metaanireaktorit päällä

-13:32 UV:t ja otsonin tuotto käyntiin

-13:49 hiukkaspitoisuus noussut, UV:t ja otsonin tuotto pois

-13:56 läpivirtaus seis

23.7.

-9:32 kammion täyttö

-10:26 läpivirtaus kammioon

-12:20 kammio imetään tyhjäksi

-12:25 kammio tyhjä, kammion täyttö

- 12:56 kammio imetään tyhjäksi
- 13:04 kammion täyttö
- 14:04 kammio täysi, imetään tyhjäksi
- 14:11 kammio tyhjä, kammion täyttö
- 14:47 mittauksen lopetus